



# Elaboration de revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée

Yu Hui Zhao

## ► To cite this version:

Yu Hui Zhao. Elaboration de revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée. Polymères. INSA de Rouen, 2015. Français. NNT : 2015ISAM0012 . tel-01278877

**HAL Id: tel-01278877**

**<https://theses.hal.science/tel-01278877>**

Submitted on 25 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THESE

*Présentée à :*

**L'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen**

*En vue de l'obtention du grade de :*

**Docteur en « Chimie Macromoléculaire »**

*Par*

**Yu Hui ZHAO**

Elaboration de revêtements à base d'huile végétale par chimie thiol-X photoamorcée

**2 Décembre 2015**

Devant le jury composé de :

---

**Pr Michel GRISEL**  
**Dr Christophe BLIARD**  
**Pr Jean-Jacques ROBIN**  
**Pr Jean-Pierre COUVERCELLE**  
**Pr Laurence LECAMP**  
**Dr Daniela VULUGA-LEGROS**

Président, Université du HAVRE  
Rapporteur, Université de REIMS  
Rapporteur, ENSC de MONTPELLIER  
Examineur, Université de BOURGOGNE  
Directrice, Université de ROUEN  
Co-encadrante, INSA de ROUEN



*A mes parents*

*A nos parents*

*A YiRan*

*A la petite Susan*



*En arrivant dans ces derniers moments de ma thèse, j'éprouve un sentiment que j'ai du mal à expliquer quelle que soit la langue que j'utilise.*

*Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire Polymères, Biopolymères et Surfaces (UMR 6270) dans l'équipe Matériaux Macromoléculaires à l'INSA de ROUEN dirigée par le Professeur Fabrice Burel, qu'on appelle aussi chef. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans son adorable équipe. Je tiens à le remercier pour son soutien et sa gentillesse tout au long de cette thèse et d'être le père du labo.*

*Je tiens à remercier à Monsieur Jean-Jacques Robin, Professeur à l'ENSC de Montpellier, et Monsieur Christophe Bliard, Chargé de Recherche à l'Université de Reims, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je souhaite également remercier Monsieur Michel Grisel, Professeur à l'Université du Havre, et Monsieur Jean-Pierre Couvercelle, de Professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir accepté d'évaluer ce travail en participant à mon jury de thèse. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons pu avoir pendant la soutenance.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur Jean-Jacques Robin pour sa grande contribution aux matériaux agro-sourcés qui m'a bien inspirée dans le monde des polymères biosourcés. Je tiens à remercier Monsieur Grisel pour sa gentillesse et sa connaissance sur les huiles. Je tiens à remercier Monsieur Couvercelle pour sa disponibilité de dernière minute et sa grande contribution. Enfin, je tiens à remercier à Monsieur Bliard pour m'avoir encadrée durant mon année de Master, pour ses encouragements et son soutien permanents.*

*Mes remerciements s'adressent également à Madame Corinne Loutelier-Bourhis, maître de conférences à l'Université de Rouen, pour ses conseils, sa gentillesse, son humour, nos discussions, les repas et son dynamisme. Et surtout, merci pour les études en spectrométrie de masse présentées dans ce travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Laurence Lecamp, professeur à l'Université de Rouen, pour sa patience, son humour, et tous les efforts qu'elle a déployés pour m'aider. Je suis un peu triste d'avoir passé seulement deux ans à travailler ensemble, mais tu es et seras toujours dans mon cœur.*

*Je tiens à remercier Madame Daniela Vuluga-Legros, maître de conférences à l'INSA de Rouen. Sa culture scientifique, l'aide et le soutien qu'elle m'a apportés tout au long de ce travail, resteront dans ma mémoire. Je tiens aussi à adresser mes remerciements à Monsieur Julien Legros, pour avoir m'encadré durant ma première année de thèse, pour sa grande culture en chimie, pour son humour et aussi pour les tubes RMN.*

*Toute ma reconnaissance à ma chère cave, représentée glorieusement par Catherine (ma Cath) et Jérém (Mimite). Ma chère Cath, je t'apprécie pour ton humour, tes cultures musicales, ton courage et ton grand cœur. Mon cher Jérém, je ne peux pas imaginer la cave sans toi. Vous êtes toujours là pour nous accueillir, nous soutenir, et partager chaque instant.*

*Je tiens ici à faire un grand merci à Philippe, notre cher papa de labo, pour sa gentillesse, ses blagues corrosives et ses desserts. J'espère que je serai invitée à ton pot de retraite. J'ai déjà une idée de cadeau !*

*Je tiens à remercier Nasreddine (Nas) et Nicolas (Nico) pour leur aide à la paillassse, pour leur grande culture, pour leur soutien et aussi pour ne jamais m'avoir jetée par la fenêtre de votre bureau avec mes blagues pourries. Merci à Nas pour sa culture française et ses blagues chimiques. Merci à Nico pour son gâteau amande super délicieux, et aussi son humour discret.*

*Je n'oublierai pas Gaëlle, pour ses conseils, son attitude et son soutien. Je tiens à remercier à Boulos pour ses questions, ses conseils et aussi son humour.*

*Les taches administratives ne sont pas des cauchemars que pour moi ! Je tiens à remercier Murielle (Mumu) pour m'avoir aidée et calmée pendant ma thèse. J'apprécie également tous les efforts qu'elle a faits pour moi.*

*Je ne pourrai jamais oublier les doctorants et post-doctorants qui sont passés au labo : Louise (pour son dynamisme, sa gentillesse, ses cours de français, ses encouragements et les moments où on partageait le même bureau), Martin (Tintin, pour sa protection, ses conseils et son humour), Vincent (Vinvin, pour toujours penser à ma place et son soutien), Hanbin (comme mon grand frère), Faten (pour sa gentillesse et sa tranquillité), Sandra (pour mes premières manips de chimie et ses conseils de labo), Charlotte (pour sa grande culture et son humour).*

*Je tiens à remercier tous les jeunes thésards du labo pour les moments partagés avec eux : Juan (Juanito, pour son soutien, pour nos pensées des fois légèrement méchantes), Arlette (pour son fabuleux dessert, pour les discussions de filles), Ludovic (voisin de temps en temps) et aussi Bo (le troisième chinois de ce labo, pour son aide et sa gentillesse).*

*Je sais bien que je suis un grand bébé gâté avec vous. Aussi, je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi.*

*Je tiens aussi à remercier les stagiaires, Sébastien pour toutes les analyses de spectrométrie de masse et sa tranquillité, Roxane et Meng, pour les manips sur les huiles pendant l'été.*

*Je remercie sincèrement mes copines, Yibo, pour son aide bibliographique et aussi sa personnalité, Chu, pour nos discussions de filles, les moments de ras-le-bol, sa compagnie, sa tranquillité et aussi mon chapeau de Dodo, Hengying, pour avoir partagé les moments difficiles de la thèse, pour la RMN et pour sa compagnie pendant les courses, Xiaoyang, pour ses encouragements, son humour et son enthousiasme.*



*Je tiens remercier la petite Cath pour tout, je serai toujours avec toi. Je suis tellement fière de toi. La vie est une rivière, on doit continuer sans regrets.*

*Ma chère Laurence, merci pour tous les moments qu'on a passés ensemble, les papotages et les alcools. J'adore tes gilets colorés (le vert, le bleu et le rose), tu es comme ces couleurs, tellement douce et agréable. On a mené une petite aventure courageuse et je suis tellement contente de t'avoir croisée et d'avoir partagé une partie de ma vie avec toi.*

*Evidemment, je pense bien à mon mari Yiran pour m'avoir accompagné tout le long de ce trajet. Je le remercie pour son soutien, sa patience, son réconfort pendant ces années assez difficiles. Tu es là pour me rassurer, tu es là pour m'apprendre l'amour, tu es là pour me guider et m'aider à découvrir la beauté de la vie.*

*Enfin, je tiens à dire un grand merci à mes parents, pour tout leur soutien et leur amour. Je suis fière d'être votre fille !*

## Liste des abréviations

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

BP : Benzophénone

CBT : 4-chlorobenzène thiol

$\text{CDCl}_3$  : Chloroforme deutéré

CES : Chromatographie d'Exclusion Stérique

COV : Composés organiques volatils

DBN : Diazabicyclononène

DBU : Diazabicycloundécène

DEG : Diéthylèneglycol

DGEBA : Diglycidyl éther de Bisphénol A

DIPEA : N,N-diisopropyléthylamine

DMAP : Diméthylamino-pyridine

DMPA : 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DT : Dodécane-thiol

$\bar{M}_w$  : Indice de polymolécularité

EGBMA : Bis-mercaptoacétate d'éthylène glycol

EGDMA : Ethylène glycol diméthacrylate

HEMA : Hydroxyéthyl méthacrylate

HD : Hexanedithiol

IPDI : Isophorone diisocyanate

IR-TF : Infra-rouge à transformée de Fourier

ITX : Isopropylthioxanthone

MDI : 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane

ME : Elaïdate de méthyle

MLn : Linoléate de méthyle

MMC : 7-mercapto-4-méthylcoumarine

$\overline{M_n}$  : Masse molaire moyenne en nombre

MO : Oléate de méthyle

MS : Stéarate de méthyle

$\overline{M_w}$  : Masse molaire moyenne en masse

NBS : N-bromosuccinimide

PCL : Polycaprolactone

PEG : Polyéthylène glycol

PETMP : Tétrakis 3-mercaptopropionate de pentaérythritol

PGB : Photogénérateur de base

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

RMN : Résonance magnétique nucléaire

TATATO : Triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-trione

TBD : Triazabicyclodécène

TEA : Triéthylamine

TEGDMA : Triméthylol propane triméthacrylate

TEMPO : (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yl)-oxyle

Tg : Température de transition vitreuse

TMP : Triméthylol propane

TPGDA : Tripropylène glycol diacrylate

t<sub>r</sub> : Temps de rétention

UV : Ultra-violet

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## Chapitre 1 : Bibliographie

<b>Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I. Matériaux à base d'huile végétale obtenus sous rayonnement UV .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1. Les huiles végétales .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Matériaux obtenus par photopolymérisation cationique.....</b>	<b>7</b>
<i>I.2.1. Principe.....</i>	<i>7</i>
<i>I.2.2. Matériaux à base d'huiles époxydées .....</i>	<i>9</i>
<b>I.3. Matériaux obtenus par photopolymérisation radicalaire .....</b>	<b>12</b>
<i>I.3.1. Principe.....</i>	<i>12</i>
<i>I.3.2. Matériaux à base d'huiles végétales (méth)acrylées .....</i>	<i>14</i>
I.3.2.1. Acylation sur fonction hydroxyle/hydroxylation puis acrylation .....	14
I.3.2.2. Epoxydation puis acrylation .....	15
I.3.2.3. Oxydation puis acrylation .....	16
I.3.2.4. Bromo-acrylation .....	17
I.3.2.5. Acrylation sur des fonctions isocyanate .....	18
I.3.2.6. Maléinisation puis acrylation .....	19
I.3.2.7. Cycloaddition de Diels-Alder puis acrylation.....	21
<b>I.4. Matériaux obtenus par addition thiol-ène photoamorcée.....</b>	<b>23</b>
<b>II. Les réactions thiol-ène et thiol-époxy photoamorcées .....</b>	<b>24</b>
<b>II.1. Etat de l'art sur les réactions thiol-ène sous UV .....</b>	<b>24</b>
<i>II.1.1. Mécanisme général.....</i>	<i>24</i>
<i>II.1.2. Influence de la nature du monomère ène.....</i>	<i>26</i>
<i>II.1.3. Influence de la nature du thiol.....</i>	<i>27</i>
<i>II.1.4. Avantages de la réaction thiol-ène photoamorcée .....</i>	<i>27</i>
II.1.4.1. Insensibilité à l'oxygène .....	27
II.1.4.2. Autres avantages.....	28
<i>II.1.5. La réaction thiol-ène sous UV et les dérivés d'acides gras .....</i>	<i>29</i>
<b>II.2. Etat de l'art sur les réactions thiol-époxy sous UV .....</b>	<b>36</b>
<i>II.2.1. Mécanisme général.....</i>	<i>36</i>
<i>II.2.2. Les matériaux polymères et la réaction thiol-époxy photoamorcée....</i>	<i>39</i>
<b>Conclusion.....</b>	<b>41</b>

## Chapitre 2 : Elaboration de revêtements à base d'huile de lin par chimie thiol-ène sous UV

<b>Introduction .....</b>	<b>51</b>
<b>I. Choix des réactifs et méthode de suivi de la réaction .....</b>	<b>52</b>
<b>I.1. Caractérisation des huiles de lin native et standolisées .....</b>	<b>52</b>
<i>I.1.1. Par RMN <sup>1</sup>H .....</i>	<i>52</i>
<i>I.1.2. Par spectroscopie IR-TF .....</i>	<i>54</i>
<i>I.1.3. Par chromatographie d'exclusion stérique .....</i>	<i>55</i>
<i>I.1.4. Par spectrométrie UV-visible .....</i>	<i>56</i>
<b>I.2. Autres réactifs .....</b>	<b>57</b>
<b>I.3. Méthode de suivi de la réaction photoamorcée .....</b>	<b>58</b>
<b>II. Optimisation des conditions opératoires de la réaction thiol-ène .....</b>	<b>60</b>
<b>II.1. Composition de la formulation .....</b>	<b>60</b>
<i>II.1.1. Influence du photoamorceur .....</i>	<i>60</i>
<i>II.1.2. Influence de la quantité et de la nature du thiol .....</i>	<i>61</i>
<i>II.1.3. Influence du degré de standolisation de l'huile .....</i>	<i>66</i>
<b>II.2. Influence des conditions d'irradiation .....</b>	<b>67</b>
<i>II.2.1. Influence de la nature du rayonnement .....</i>	<i>67</i>
<i>II.2.2. Influence de l'intensité du rayonnement UV .....</i>	<i>69</i>
<i>II.2.3. Influence du temps d'irradiation .....</i>	<i>70</i>
<i>II.2.4. Conclusion .....</i>	<i>71</i>
<b>III. Caractérisation des revêtements obtenus .....</b>	<b>71</b>
<b>III.1. Aspect visuel .....</b>	<b>72</b>
<b>III.2. Spectre IR-TF .....</b>	<b>73</b>
<b>III.3. Propriétés thermiques .....</b>	<b>74</b>
<b>III.4. Dureté pendulaire des matériaux .....</b>	<b>76</b>
<b>III.5. Propriétés de surface .....</b>	<b>78</b>
<b>III.6. Extractibles .....</b>	<b>81</b>
<b>III.7. Absorption UV .....</b>	<b>83</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>84</b>

## Chapitre 3 : Réactions thiol-ène et d'oxydation sous UV sur des esters gras modèles

<b>Introduction .....</b>	<b>87</b>
<b>I. Généralités sur l'oxydation des acides gras.....</b>	<b>87</b>
<b>I.1. Auto-oxydation en présence d'oxygène .....</b>	<b>88</b>
<i>I.1.1. Peroxydation des alcènes monoinsaturés .....</i>	<i>90</i>
<i>I.1.2. Peroxydation des alcènes diinsaturés .....</i>	<i>91</i>
<b>I.2. Photo-oxydation en présence d'oxygène et d'UV .....</b>	<b>92</b>
<b>I.3. Ozonolyse.....</b>	<b>93</b>
<b>I.4. Conclusion .....</b>	<b>94</b>
<b>II. Méthodes d'analyse et molécules modèles .....</b>	<b>95</b>
<b>II.1. Méthodes d'analyse par spectrométrie de masse .....</b>	<b>95</b>
<b>II.2. Molécules modèles .....</b>	<b>96</b>
<i>II.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR-TF.....</i>	<i>97</i>
<i>II.2.2. Caractérisation par RMN <sup>1</sup>H.....</i>	<i>98</i>
<i>II.2.3. Caractérisation par spectrométrie de masse.....</i>	<i>98</i>
<b>III. Etude de la réaction de photo-oxydation des esters gras .....</b>	<b>100</b>
<b>III.1. Suivi cinétique de la réaction par spectroscopie IR-TF .....</b>	<b>100</b>
<i>III.1.1. Etude de l'échantillon A (non préalablement oxydé) .....</i>	<i>101</i>
<i>III.1.2. Etude de l'échantillon B (préalablement oxydé) .....</i>	<i>102</i>
<b>III.2. Caractérisation des produits d'oxydation par spectrométrie de masse....</b>	<b>104</b>
<i>III.2.1 Préambule .....</i>	<i>104</i>
<i>III.2.2. Etude des esters d'acides gras insaturés (ME et MO/MLn) .....</i>	<i>106</i>
III.2.2.1. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à m/z 335 .....	109
III.2.2.2. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à m/z 351 .....	111
III.2.2.3. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à m/z 505 .....	112
<b>III.3. Conclusion sur la photo-oxydation des molécules modèles .....</b>	<b>113</b>
<b>IV. Etude de la réaction thiol-ène photoamorcée sous air.....</b>	<b>114</b>
<b>IV.1. Suivi cinétique de la réaction par spectroscopies IR-TF et RMN <sup>1</sup>H.....</b>	<b>114</b>
<i>IV.1.1. Réactivité comparée de l'oléate et de l'élaidate de méthyle non oxydés dans la réaction thiol-ène photoamorcée .....</i>	<i>116</i>
<i>IV.1.2. Réactivité comparée de l'oléate de méthyle non oxydé et oxydé dans la réaction thiol-ène photoamorcée.....</i>	<i>116</i>
<b>IV.2. Caractérisation des produits par spectrométrie de masse .....</b>	<b>118</b>

IV.2.1. Etude du stéarate de méthyle (MS).....	118
IV.2.2. Etude des esters d'acides gras insaturés (ME et MO/MLn).....	119
IV.2.2.1. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à <i>m/z</i> 505.....	121
IV.2.2.2. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à <i>m/z</i> 521.....	123
IV.2.2.3. Etude MS <sup>2</sup> de l'ion à <i>m/z</i> 737.....	124
<b>Conclusion.....</b>	<b>125</b>

## Chapitre 4 : Elaboration de revêtements à base d'huile de coton par voie thiol-époxy sous UV

<b>Introduction .....</b>	<b>130</b>
<b>I. Etat de l'art sur les systèmes auto-réparants .....</b>	<b>130</b>
<b>I.1. Généralités .....</b>	<b>130</b>
<b>I.2. Les systèmes photo-réparants .....</b>	<b>132</b>
<b>II. Choix des réactifs et méthode de suivi de la réaction .....</b>	<b>135</b>
<b>II.1. Caractérisation des réactifs .....</b>	<b>135</b>
II.1.1. Huile de coton époxydée.....	135
II.1.2. Autres réactifs.....	138
<b>II.2. Méthode de suivi de la réaction thiol-époxy photoamorcée .....</b>	<b>139</b>
<b>III. Optimisation des conditions opératoires .....</b>	<b>140</b>
<b>III.1. Etude cinétique modèle de la réaction thiol-époxy photoamorcée.....</b>	<b>140</b>
III.1.1. Etude du système catalytique .....	140
III.1.1.1. Influence de la présence de l'oxygène de l'air .....	140
III.1.1.2. Influence de la quantité de PGB.....	141
III.1.1.3. Influence de l'inhibiteur de radicaux (TEMPO) .....	144
III.1.2. Influence de la quantité de thiol.....	148
III.1.3. Conclusion.....	151
<b>III.2. Etude de la photo-dimérisation de la MMC in situ .....</b>	<b>151</b>
III.2.1. Composition de la formulation.....	151
III.2.2. Etude de la photo-réversibilité.....	152
III.2.2.1. Par spectroscopie IR-TF .....	153
III.2.2.2. Par spectroscopie UV-visible .....	155
<b>IV. Elaboration et caractérisation des revêtements photo-réparants .....</b>	<b>158</b>
<b>IV.1. Aspect visuel .....</b>	<b>158</b>
<b>IV.2. Extractibles.....</b>	<b>159</b>
<b>IV.3. Propriétés thermiques .....</b>	<b>160</b>

## SOMMAIRE

---

IV.4. Dureté pendulaire .....	161
IV.5. Propriétés de surface .....	161
IV.6. Photo-réparation .....	162
Conclusion.....	164
 Conclusion générale .....	 170
 Annexe 1 : Techniques d'analyse.....	 172
Annexe 2 : Résultats complémentaires pour le chapitre 2 .....	178
Annexe 3 : Résultats complémentaires pour le chapitre 3 .....	184
Annexe 4 : Résultats complémentaires pour le chapitre 4 .....	190





# **Introduction générale**



Trouver une alternative aux produits d'origine pétrolière et utiliser des techniques de synthèse respectueuses de l'environnement sont deux des défis majeurs qui guident actuellement le développement des matériaux polymères. L'intérêt pour les ressources naturelles et le développement de procédés rapides, simples et sans solvant s'est donc fortement accru au cours de ces dernières années.

C'est ainsi que les huiles végétales constituent aujourd'hui une matière première naturelle et renouvelable intéressante pour la synthèse de polymères. Si la littérature fait état de nombreux travaux proposant des monomères développés à partir d'acides gras issus de la dégradation chimique des triglycérides présents dans les huiles, les matériaux obtenus sans destruction du squelette triester de ces molécules restent très limités et, la plupart du temps, nécessitent au préalable une ou plusieurs étapes de modification chimique pour rendre ces triglycérides réactifs.

Les réactions de type 'click' définies comme efficaces, versatiles et spécifiques répondent, par ailleurs généralement, aux critères de rapidité et de simplicité. Associées à une activation sous rayonnement photonique, ces réactions peuvent s'avérer très intéressantes du point de vue environnemental.

L'objectif principal de cette thèse est donc de combiner ces trois idées afin d'élaborer des revêtements (i) à base d'huile végétale, (ii) sous rayonnement UV et (iii) via une chimie click de type thiol-ène ou thiol-époxy. Deux études distinctes seront développées dans cette optique. La première consistera à réaliser un revêtement à base d'huile de lin par réticulation sous UV des molécules de triglycérides insaturées en présence de molécules multifonctionnelles possédant des fonctions thiol. Dans la seconde étude, nous développerons un revêtement à base d'huile végétale ayant la capacité de s'auto-réparer. L'objectif sera de greffer, sous rayonnement UV, des molécules dérivées de la coumarine et possédant des fonctions thiol sur une huile de coton époxydée. La coumarine, connue par sa capacité à cyclodimériser de façon réversible sous UV, apportera la propriété de photo-réparation au revêtement final.

Cette thèse se décomposera donc en 4 chapitres.

Le premier chapitre sera une étude bibliographique en deux parties. La première partie présentera les matériaux élaborés sous rayonnement UV à partir de triglycérides ayant conservé leur intégrité structurale. Nous décrirons, en particulier, les modifications chimiques réalisées sur ces triglycérides en vue de les rendre réactifs dans un procédé de photopolymérisation cationique ou radicalaire, ou d'addition thiol-ène photoamorcée. Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons de façon plus approfondie aux réactions thiol-ène et thiol-époxy amorcées sous rayonnement UV et à leur utilisation, à ce jour, dans le domaine des matériaux polymères obtenus à partir de monomères dérivés d'acides gras.

Les deuxième et troisième chapitres seront consacrés à l'étude visant à élaborer un revêtement à base d'huile de lin en utilisant la chimie thiol-ène photoamorcée. Le deuxième chapitre s'intéressera plus particulièrement à la détermination de la composition des formulations, l'optimisation des conditions expérimentales de réaction puis à la caractérisation physico-chimique des revêtements. Dans le troisième chapitre, nous présenterons une étude approfondie de mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de ces revêtements sous UV. Cette étude sera réalisée sur des molécules modèles et combinera plusieurs outils analytiques.

Le quatrième chapitre portera sur l'élaboration de revêtements auto-réparants sous UV à partir d'huile de coton époxydée. Après optimisation des conditions expérimentales de mise en œuvre de la réaction thiol-époxy photoamorcée, des revêtements seront élaborés et leurs propriétés physico-chimiques et de photo-réparation seront caractérisées.

## **Chapitre 1 :**

## **Bibliographie**



## **Introduction**

Les soucis de protection de l'environnement et de réduction de l'utilisation des ressources pétrolières donnent une impulsion forte au développement des matériaux biosourcés. Dans ce cadre, les huiles végétales représentent un grand potentiel pour le remplacement des produits d'origine fossile tout en s'inscrivant dans le concept de « chimie verte ». Par ailleurs, l'utilisation d'un procédé sous rayonnement UV pour transformer proprement ces composés biosourcés leur confère un intérêt supplémentaire. En effet, comparé aux autres systèmes de polymérisation classiques (systèmes thermiques et redox), la réaction photoamorcée présente plusieurs avantages : un contrôle spatial et temporel, une diminution de la consommation énergétique et des émissions de COV (composés organiques volatils), la rapidité.

Ce chapitre a pour objectif, dans un premier temps, de donner une idée générale sur les matériaux à base d'huile végétale élaborés sous rayonnement UV. Nous nous focaliserons uniquement sur les matériaux obtenus à partir des triglycérides ayant conservé leur squelette de triester. Différents types d'huiles fonctionnalisées (essentiellement époxydées et acrylatées) étant utilisées en fonction du mécanisme de polymérisation mis en jeu, nous présenterons la préparation des monomères, la formation du revêtement, les caractérisations et les applications des produits obtenus.

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux réactions de type thiol-ène et thiol-époxy amorcées sous rayonnement UV et à leur utilisation dans le domaine des matériaux polymères.

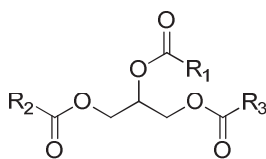
## **I. Matériaux à base d'huile végétale obtenus sous rayonnement UV**

### **I.1. Les huiles végétales**

Les huiles végétales sont composées de triesters entre le glycérol et différents acides gras. La formule générale des triglycérides peut s'écrire telle que dessinée figure 1 où  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont les chaînes d'acide gras dont le nombre d'atomes de carbone varie généralement entre 14 et 22 (le plus souvent  $C_{18}$ ) et le nombre de doubles liaisons éthyléniques est le plus souvent compris entre 0 et 3 (tableau 1). A température ambiante, la plupart des doubles



liaisons des acides gras naturels adoptent une configuration *cis* (Z).<sup>1</sup> Enfin, plus de 1000 acides gras sont connus mais moins de 20 sont disponibles en quantités suffisantes pour être commercialisés.<sup>2</sup>



**Figure 1 :** *Formule générale d'un triglycéride*

La composition en acides gras d'une huile végétale détermine son utilisation (tableau 2). Par exemple, l'huile de coco et l'huile de palme ont retenu l'attention de l'industrie des détergents car elles contiennent majoritairement des chaînes de longueur moyenne (entre 12 à 18 carbones). Les huiles de palme, de maïs, de tournesol et de ricin sont les plus intéressantes pour préparer les précurseurs de polymères et des lubrifiants. Elles contiennent majoritairement des acides gras à chaînes longues (C<sub>18</sub>).

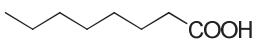
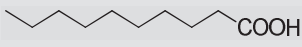
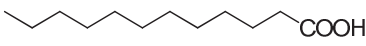
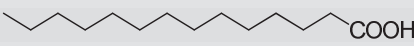

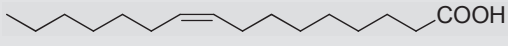
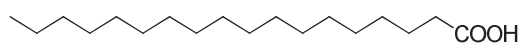
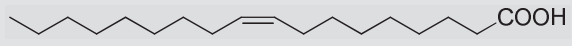
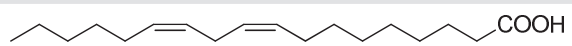
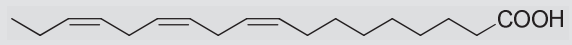
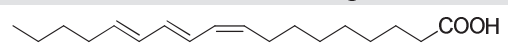
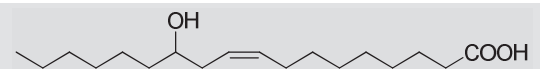
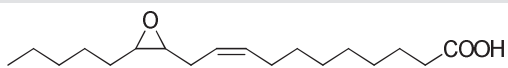
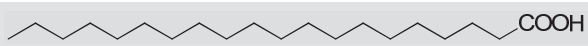
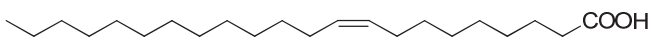
Selon la nature des acides gras constituant les triglycérides, plusieurs sites réactifs sont susceptibles de modification chimique : a) la double liaison éthylénique, b) le site allylique, c) la fonction ester, d) la position en  $\alpha$  de l'ester, et dans certains cas, e) un hydroxyle ou f) un cycle oxyrane. La diversité de ces sites permet une grande variété de modifications possibles de ces molécules en vue de les rendre réactives via des procédés photochimiques.

Dans les parties suivantes, nous allons présenter les matériaux obtenus à partir d'huile végétale par des procédés photochimiques.

Plante	Teneur en huile (%) <sup>3</sup>	Composition massique (%) en acides gras <sup>4</sup>										
		12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	22:0	Autres <sup>5,6</sup>
Colza	35	-	-	3,1	0,2	1,3	56,6	22,4	14	0,4	0,2	1,8
Soja	21	-	-	10,1	-	4,3	22,3	53,7	8,1	-	-	1,5
Palme	40	0,3	1,2	44,3	-	4,3	39,3	10	-	-	-	0,6
Tournesol	44-51	-	-	5,2	0,1	3,7	33,7	56,5	-	-	-	0,8
Maïs	5	-	-	11,6	-	2,5	38,7	44,7	1,4	-	-	1,1
Olive	25	-	-	13,8	1,4	2,8	71,6	9	1	-	-	0,4
Coton	18	-	-	23	-	2,3	15,6	55,6	0,3	-	-	3,2
Lin	45	-	-	5,6	-	3,2	17,7	15,7	57,8	-	-	-
Coco	63	50,9	21,1	9,5	-	4,9	8,4	0,6	-	-	-	4,6
Sésame	50-57	-	-	9,6	0,2	6,7	41,1	41,2	0,7	-	-	0,5
Tung	40-60	-	-	-	4	8	4	-	84	-	-	-
Arachide	36-56	-	-	7,5	-	4,5	64	20	-	-	3	4,0
Jatropha	20	-	-	18,5	-	2,3	49	30	-	-	-	0,2
Vernonia <sup>7</sup>	32-38	-	-	2,5	-	2,5	7	14	-	-	-	74 (acide vernolique)
Ricin	47	-	-	2	-	1	7	-	5	-	-	85 (acide ricinoléique)

**Tableau 1** : Teneur et composition massique en acides gras (x:y) de quelques huiles végétales

$x$  = nombre d'atomes de carbone ;  $y$  = nombre d'insaturations éthyléniques

Source	Structure et nom du principal acide gras	Formule	Application
Huile de coco et de palme	 Acide octanoïque	$C_8H_{16}O_2$ (8:0)	Détergent, colorant
Huile de coco et de palme	 Acide décanoïque	$C_{10}H_{20}O_2$ (10:0)	Savon
Huile de coco	 Acide dodécanoïque ou acide laurique	$C_{12}H_{24}O_2$ (12:0)	Savon, shampooing, alimentation
Huiles de coco et de palme	 Acide tétradécanoïque ou acide myristique	$C_{14}H_{28}O_2$ (14:0)	Nourriture
Huile de palme	 Acide hexadécanoïque ou acide palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$ (16:0)	Savon, alimentation
Huile de macadamia	 Acide cis-9-hexadéc-9-énoïque ou acide palmitoléique	$C_{16}H_{30}O_2$ (16:1)	Alimentation
Huile de coco, beurre de karité	 Acide octadécanoïque ou acide stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$ (18:0)	Bougies, savon
Huiles d'olive et de raisin, beurre de karité	 Acide cis-9-octadécamonoénoïque ou acide oléique	$C_{18}H_{34}O_2$ (18:1)	Emulsifiant
Huiles de lin, de maïs, de tournesol	 Acide cis-9,12-octadéca-9,12-diénoïque ou acide linoléique	$C_{18}H_{32}O_2$ (18:2)	Peinture, tensioactif
Huile de lin	 Acide cis-9,12,15-octadéca-9,12,15-triénoïque ou acide linolénique	$C_{18}H_{30}O_2$ (18:3)	Peinture, revêtement
Huile de tung	 Acide $\alpha$ -oléostéarique	$C_{18}H_{30}O_2$	Peinture
Huile de ricin	 Acide cis-9-12-hydroxyoctadéc-9-énoïque ou acide ricinoléique	$C_{18}H_{34}O_3$	Revêtement, polyamide
Huile de vernonia	 Acide vernolique	$C_{18}H_{32}O_3$	Synthèse organique
Huile d'arachide	 Acide éicosanoïque ou acide arachidique	$C_{20}H_{40}O_2$ (20:0)	Lubrifiant
Huile de colza érucique	 Acide 13-docodécanoïque ou acide érucique	$C_{22}H_{42}O_2$ (22:1)	Synthèse organique

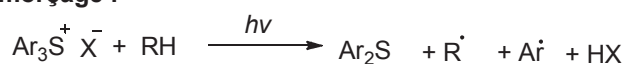
**Tableau 2 :** Les acides gras présents généralement dans les huiles végétales et leur utilisation à l'échelle industrielle

## I.2. Matériaux obtenus par photopolymérisation cationique

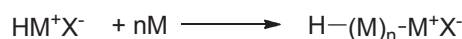
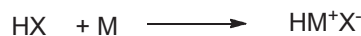
### I.2.1. Principe

La photopolymérisation cationique nécessite l'utilisation d'un système photoamorceur capable de générer un cation. Les photoamorceurs cationiques classiquement utilisés sont des sels d'iodonium et de sulfonium qui génèrent des acides de Brønsted ( $H^+, X^-$ ) soit par photolyse directe (figure 2), soit par un procédé de photosensibilisation.

**Amorçage :**



**Propagation :**



**Terminaison :**

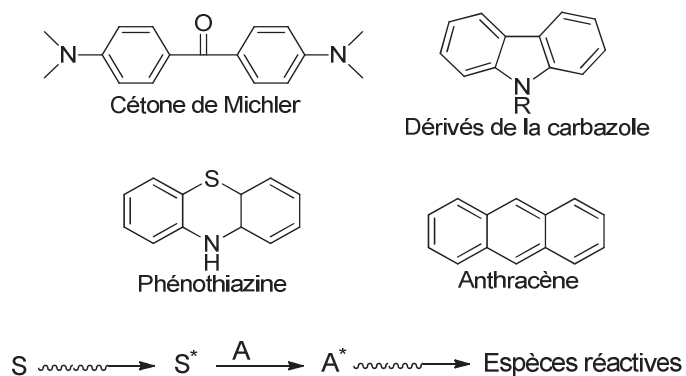
par transfert au monomère :



**Figure 2 :** Mécanisme général de la photopolymérisation par voie cationique

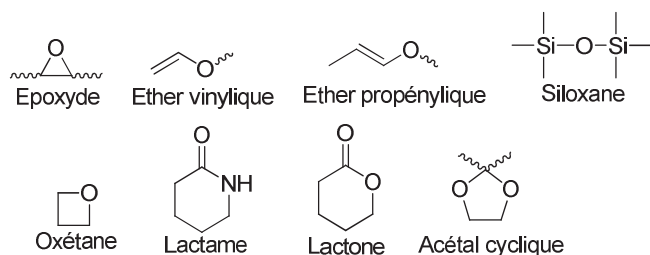
Le contre-ion ( $X^-$ ) joue un rôle très important dans les étapes d'amorçage et de propagation. Plus son caractère nucléophile est faible et la délocalisation de sa charge est forte, plus l'efficacité du cation associée est grande. Un classement des différents contre-ions selon leur réactivité a été réalisé par Crivello :  $SbF_6^- > (C_6F_5)_4B^- > AsF_6^- > PF_6^- > BF_4^-, ClO_4^-$ .<sup>8</sup>

Les photoamorceurs cationiques possèdent généralement une absorbance entre 200 et 300 nm. L'ajout de photosensibilisateur tel que l'anthracène, le pyrène, la phénothiazine, la thioxanthone, la benzophénone ou encore l'anthraquinone, permet de déplacer la longueur d'onde absorbée vers une valeur plus proche de la lumière visible et de favoriser la photolyse de l'amorceur. En général, la sensibilisation se fait par transfert d'énergie ou d'électron entre le photosensibilisateur et l'amorceur.



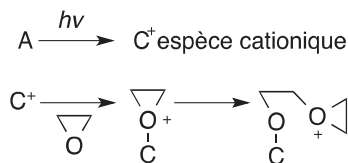
**Figure 3 :** Exemples de photosensibilisateurs et formation d'une espèce réactive via un photosensibilisateur<sup>9</sup>

Les groupements photopolymérisables par voie cationique sont nombreux (figure 4). Ils peuvent être classés en deux catégories selon le mécanisme de polymérisation mis en jeu : par addition sur une insaturation ou par ouverture de cycle.



**Figure 4 :** Quelques groupements photopolymérisables par voie cationique<sup>9</sup>

La polymérisation par ouverture de cycle est la plus courante car, dans ce domaine, les époxy sont les plus utilisés. Le mécanisme d'ouverture du cycle oxyrane est présenté figure 5. L'attaque électrophile sur le cycle oxyrane permet de former un ion oxonium. Le carbone en  $\alpha$  de l'ion oxonium devient alors électro-déficient et favorise l'attaque nucléophile sur un autre monomère.



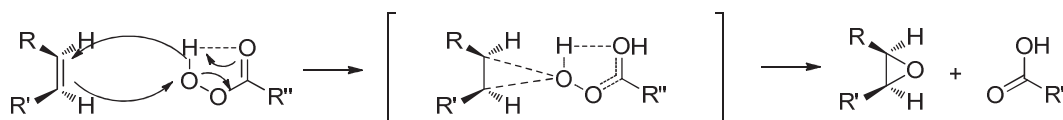
**Figure 5 :** Mécanisme simplifié de l'ouverture du cycle oxyrane par voie cationique<sup>9</sup>

Rappelons enfin que la polymérisation cationique n'est pas sensible à l'oxygène, ce qui présente un grand intérêt pour des applications industrielles.

### I.2.2. Matériaux à base d'huiles époxydées

Les huiles époxydées constituent des monomères très intéressants dans le domaine des matériaux photoréticulables par voie cationique, de par leur faible coût et leur aspect biosourcé.<sup>10</sup> Certaines huiles possèdent déjà sous leur forme native des triglycérides époxydés. C'est, par exemple, le cas de l'huile de vernonia qui contient environ 80% de triglycérides à base d'acide vernolique.<sup>11</sup> Elle peut donc être utilisée directement afin de préparer des revêtements sous UV par voie cationique.<sup>12</sup>

Mais pour la majeure partie des huiles végétales, l'époxydation des triglycérides doit être préalablement réalisée. L'époxydation est une des plus importantes réactions réalisées sur les doubles liaisons d'acides gras et l'une des premières à avoir été étudiée. L'une des méthodes les plus couramment employées consistent à utiliser des peracides comme agent oxydant. Néanmoins, l'époxydation peut être aussi effectuée par voie enzymatique : des enzymes extraites du *Candida antartica* sont ainsi connues depuis des années.<sup>13</sup> Quelle que soit la méthode mise en œuvre, cette réaction est stéréospécifique, la double liaison de configuration *cis* donnant l'époxyde de configuration *cis* (figure 6).

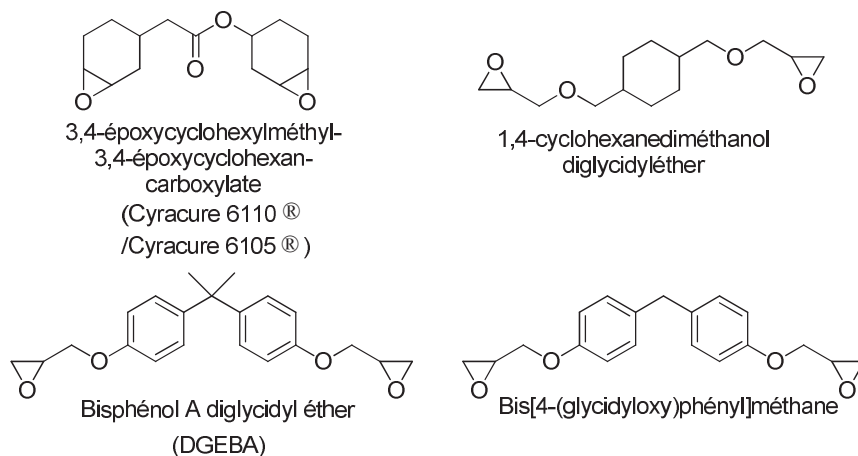


**Figure 6 : Mécanisme d'époxydation**<sup>13</sup>

Les huiles de soja et de lin époxydées sont largement produites à l'échelle industrielle.<sup>14</sup> Au niveau académique, la littérature fait état d'un certain nombre de travaux portant sur l'élaboration de revêtements sous UV à partir d'huiles végétales époxydées.

Ainsi, Thames et al,<sup>12</sup> d'une part, et Remeikyte et al,<sup>15</sup> d'autre part, ont préparé, sous UV, des revêtements à base d'huile de vernonia, d'huile de soja époxydée et/ou d'huile de lin époxydée en présence de divers diluants réactifs (figure 7) introduits dans des proportions

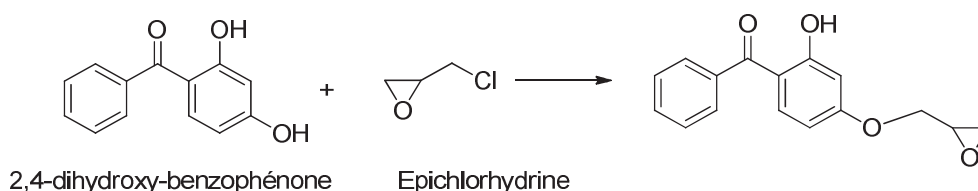
variant de 1 à 30% en masse. Selon la composition du mélange, des propriétés différentes ont été obtenues. L'influence du diluant sur la cinétique de réaction et les propriétés finales des matériaux a été étudiée.



**Figure 7 :** Quelques diluants connus pour la photopolymérisation par voie cationique<sup>15</sup>

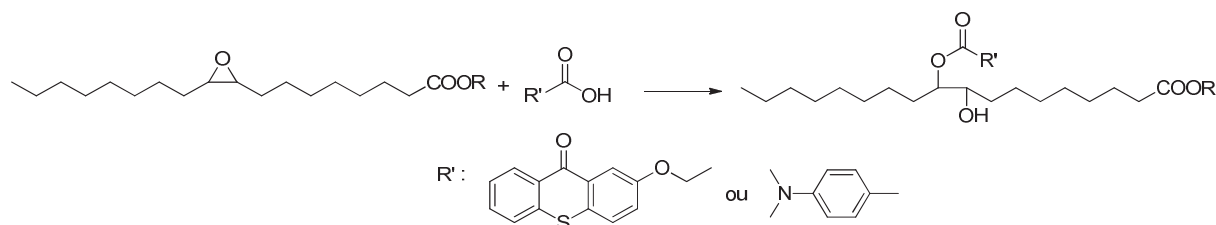
De leur côté, Rosli et al ont préparé un système époxy photoréticulable à base d'huile de palme époxydée et de Cyracure 6105<sup>®</sup> (figure 7).<sup>16</sup> La réaction a été amorcée par un photoamorceur cationique (sel de triaryl sulfonium ou sel de ferrocénium). Le suivi de la réaction par IR-TF a montré une diminution des bandes d'absorption à 1230 et 792 cm<sup>-1</sup>, indiquant une consommation de la fonction époxy, et l'apparition d'une bande d'absorption à 3350 cm<sup>-1</sup>, preuve de la formation du groupe hydroxyle. Ils ont notamment étudié les propriétés physico-chimiques des films selon leurs formulations et montré que l'ajout d'un monomère vinylique (tel que le cyclohexane diméthanol divinyl éther ou le triéthylène glycol divinyl éther) n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques.

L'équipe de Samuelsson a modifié une huile de soja époxydée par greffage d'un absorbeur UV à extrémité époxy (Figure 8).<sup>17</sup> Le revêtement obtenu sous UV à partir de cette huile modifiée reste stable après 1400 h de vieillissement sous exposition à la lumière solaire.



**Figure 8** : Préparation d'un absorbeur UV de type époxyde<sup>17</sup>

Dans le même ordre d'idée, Luo et al ont fonctionnalisé une huile de soja époxydée par une molécule photosensible via une ouverture du cycle oxyrane (Figure 9).<sup>18</sup> Ainsi, des photoamorceurs biosourcés ont été préparés en prenant 6 équivalents de photosensibilisateur par rapport à 1 équivalent de fonction époxyde. Les produits obtenus sont utilisés dans les systèmes époxy et ont montré de bonnes capacités de photoamorçage.



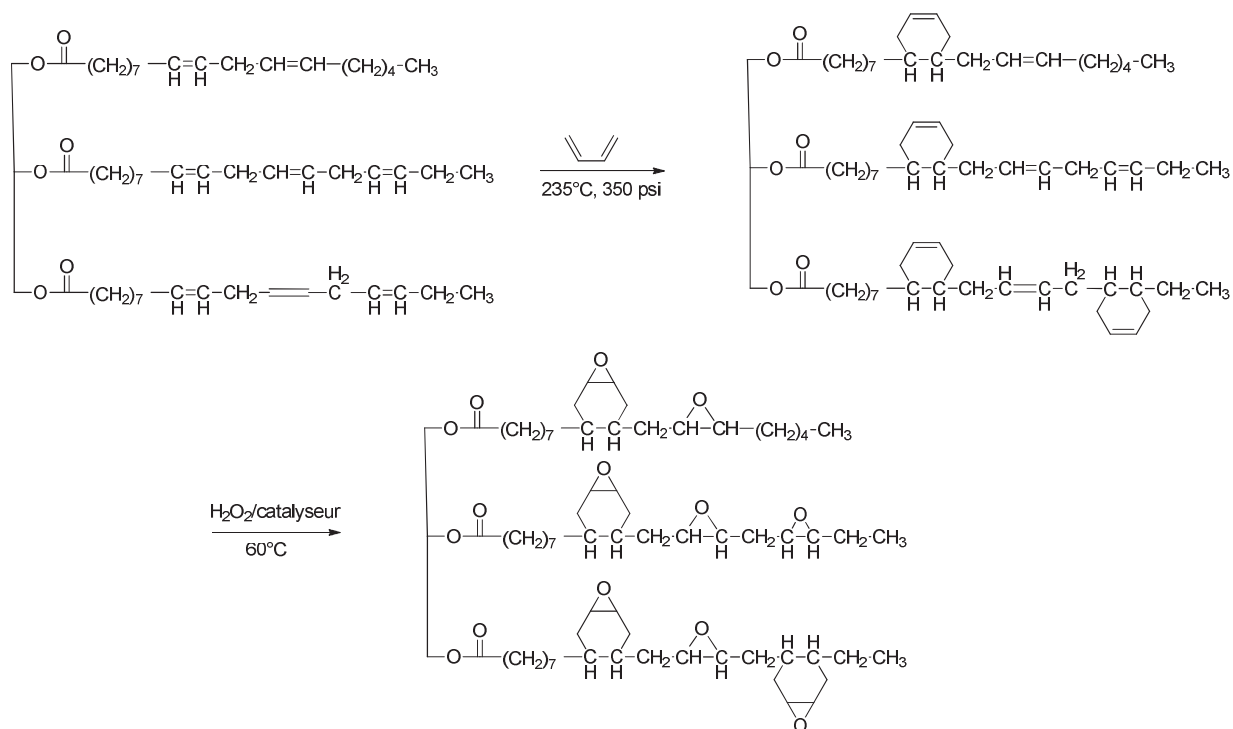
**Figure 9** : Préparation d'un photoamorceur biosourcé<sup>18</sup>

Le groupe de Lalevée a étudié la photopolymérisation cationique de l'huile de soja époxydée par un procédé faisant intervenir des radicaux silyles.<sup>10</sup> En variant la nature des amorceurs et les conditions réactionnelles, ils ont pu montrer une conversion des époxy de l'ordre de 60%, et l'obtention de revêtements incolores dans un temps très court (< 1 h) sous lumière visible.

En 2002, Chen et al ont préparé de l'huile de lin norbornylée par cycloaddition Diels-Alder avec du cyclopentadiène.<sup>19</sup> Une étape d'époxydation sur l'huile norbornylée a ensuite permis d'incorporer des groupements époxy sur l'huile modifiée (figure 10). Cette huile modifiée a alors été mélangée avec un photoamorceur cationique et des éthers vinyliques. Le suivi cinétique de la réaction par spectroscopie IR-TF a montré que l'huile norbornylée et époxydée a une vitesse de réticulation plus importante que l'huile époxydée seule. Puis, dans le même contexte, Soucek et al ont préparé des hybrides organique-inorganique



photoréticulables en utilisant l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et l'huile de lin époxy-norbornanée.<sup>20 - 22</sup> Ils ont étudié l'influence des diluants dans le mélange sur la conversion finale et la viscosité du produit obtenu. L'incorporation du TEOS a permis d'améliorer les performances des films formés comme la stabilité thermique, la dureté, ...

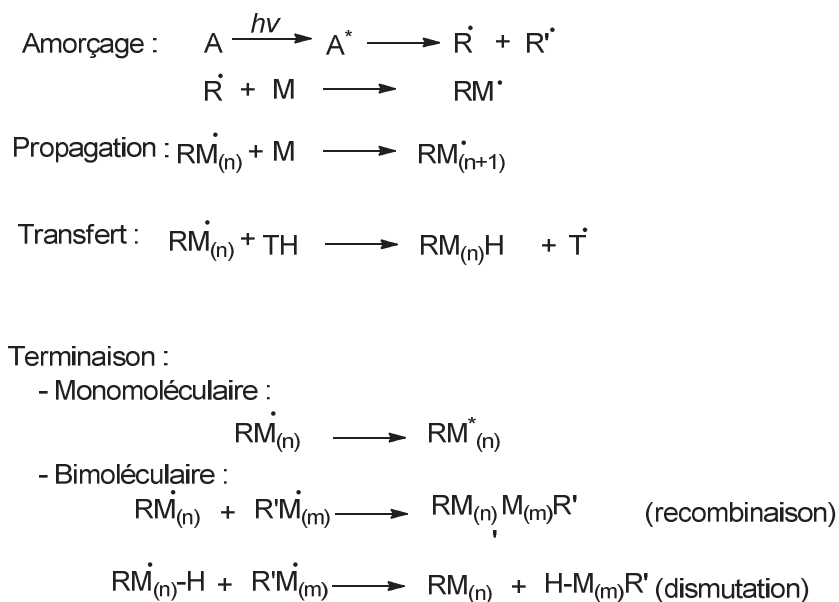


**Figure 10** : Préparation d'une huile norbornylée puis époxydée<sup>22</sup>

### I.3. Matériaux obtenus par photopolymérisation radicalaire

#### I.3.1. Principe

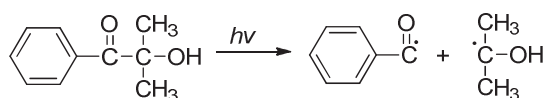
La photopolymérisation radicalaire se compose généralement de 4 étapes : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison (figure 11).



**Figure 11** : Mécanisme général de la photopolymérisation radicalaire <sup>23</sup>

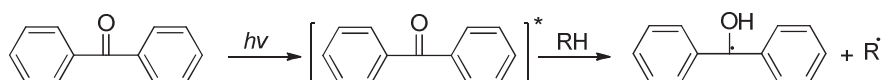
L'amorçage nécessite généralement un photoamorceur qui va générer des radicaux libres par absorption de la lumière. Les photoamorceurs radicalaires principalement utilisés aujourd'hui peuvent être classés en deux grandes catégories :

- les photoamorceurs de type I qui subissent une coupure homolytique (figure 12) :



**Figure 12** : Photolyse du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173<sup>®</sup>) <sup>9</sup>

- les photoamorceurs de type II qui nécessitent la présence d'un co-amorceur donneur d'hydrogène (figure 13) ou d'électron. Les photoamorceurs les plus souvent utilisés sont les dérivés de la benzophénone et du thioxanthone. Le co-amorceur est généralement un éther ou un alcool qui n'absorbe pas la lumière.



**Figure 13** : Principe d'activation de la benzophénone<sup>9</sup>

Comme dans le cas de la photopolymérisation cationique, des photosensibilisateurs peuvent être utilisés afin d'améliorer l'efficacité de l'amorçage.

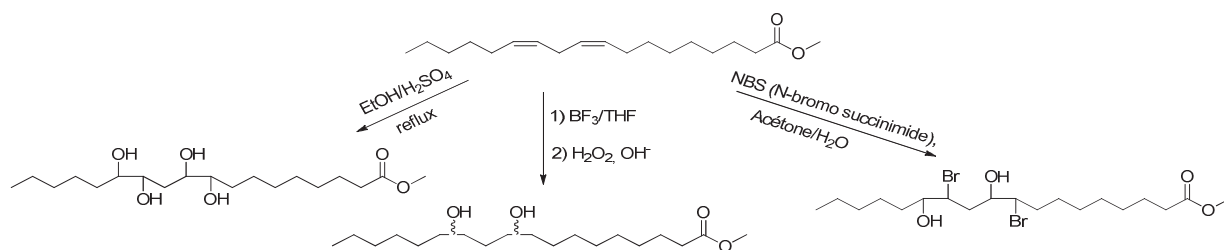
Les monomères photopolymérisant par voie radicalaire sont les monomères insaturés tels que les (méth)acrylates, les acrylamides, les dérivés de norbornène, ... ainsi que n'importe quel composé éthylénique capable de réagir avec une fonction porteuse d'un radical (ex : thiol).

La plupart des acides gras présents dans les huiles végétales ne possèdent pour seules fonctions que des doubles liaisons éthyléniques sur leur chaîne latérale. Des modifications préliminaires sont donc nécessaires avant de pouvoir les utiliser en photopolymérisation radicalaire. Différentes méthodes ont donc été proposées afin de fonctionnaliser les molécules de triglycérides, principalement avec des fonctions (méth)acryliques, en vue de les utiliser pour élaborer des matériaux sous rayonnement UV.

### I.3.2. Matériaux à base d'huiles végétales (méth)acrylées

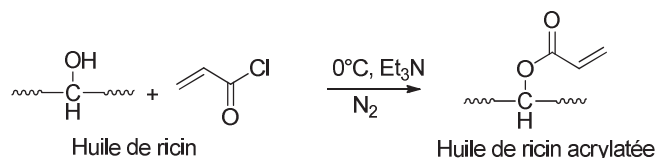
#### I.3.2.1. Acylation sur fonction hydroxyle/hydroxylation puis acylation

La présence de groupements hydroxyle dans les acides gras offre une grande possibilité de modifications chimiques. Mis à part l'huile de ricin, peu d'huiles végétales possèdent déjà une fonction hydroxyle dans leur état d'origine. Plusieurs stratégies ont donc été mises au point pour introduire ces groupements par hydroxylation,<sup>24,25</sup> hydroboration,<sup>26</sup> hydrobromation... (figure 14).<sup>27</sup> L'ouverture du cycle oxyrane des huiles époxydées est une voie qui a également été utilisée pour obtenir des acides gras hydroxylés.<sup>28</sup>



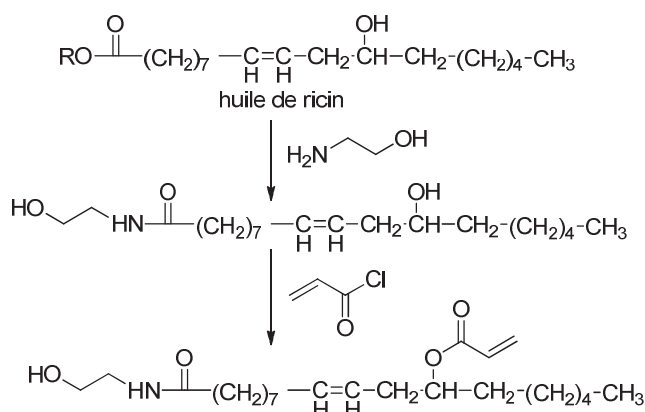
**Figure 14 :** *Hydroxylation du linoléate de méthyle*<sup>24-26</sup>

Ces polyols peuvent ensuite être estérifiés pour insérer des groupements fonctionnels de type (méth)acrylate. Ainsi, l'huile de ricin, qui contient majoritairement l'acide ricinoléique, peut être convertie en huile acrylatée en une seule étape avec une conversion de 87% (figure 15).<sup>29</sup>



**Figure 15 :** *Préparation d'huile de ricin acrylatée*<sup>29</sup>

L'équipe de Li a préparé des polyuréthane acrylate photoréticulables à base d'huile de ricin (figure 16).<sup>30</sup>



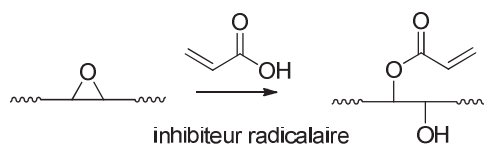
**Figure 16 :** *Préparation d'un précurseur polyuréthane-acrylate*<sup>30</sup>

Enfin, Kim et al ont élaboré des polymères biodégradables photoréticulables à base de l'huile de ricin acrylatée et de PEG acrylatés.<sup>31</sup> Ils ont montré que leur vitesse de dégradation varie en fonction de la masse molaire du polymère.

### I.3.2.2. Epoxydation puis acrylation

Les fonctions acryliques peuvent être insérées dans la chaîne d'acide gras par ouverture du cycle oxyrane (présent naturellement dans la chaîne ou obtenu par époxydation)

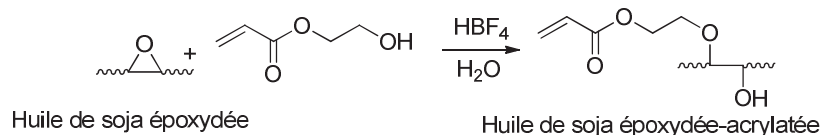
en présence d'un inhibiteur radicalaire pour empêcher la polymérisation de l'acrylate (figure 17).



**Figure 17 :** *Acrylation des huiles époxydées*

Des huiles époxy acrylate sont aujourd'hui préparées à partir d'huile de soja, de lin, de ricin, de palme ...<sup>32-34</sup> UCB Chemicals commercialise, par exemple, une huile de soja époxydée et acrylatée (Ebecryl 860<sup>®</sup>) obtenue par cette stratégie.<sup>35</sup> Ces produits ont généralement une viscosité assez élevée.

A l'échelle académique, Rengasamy et al ont réussi à préparer des huiles époxy acrylate de faible viscosité en faisant réagir l'huile de soja époxydée avec l'acrylate de 2-hydroxyéthyle en présence d'acide tétrafluoroborique (figure 18).<sup>36</sup>

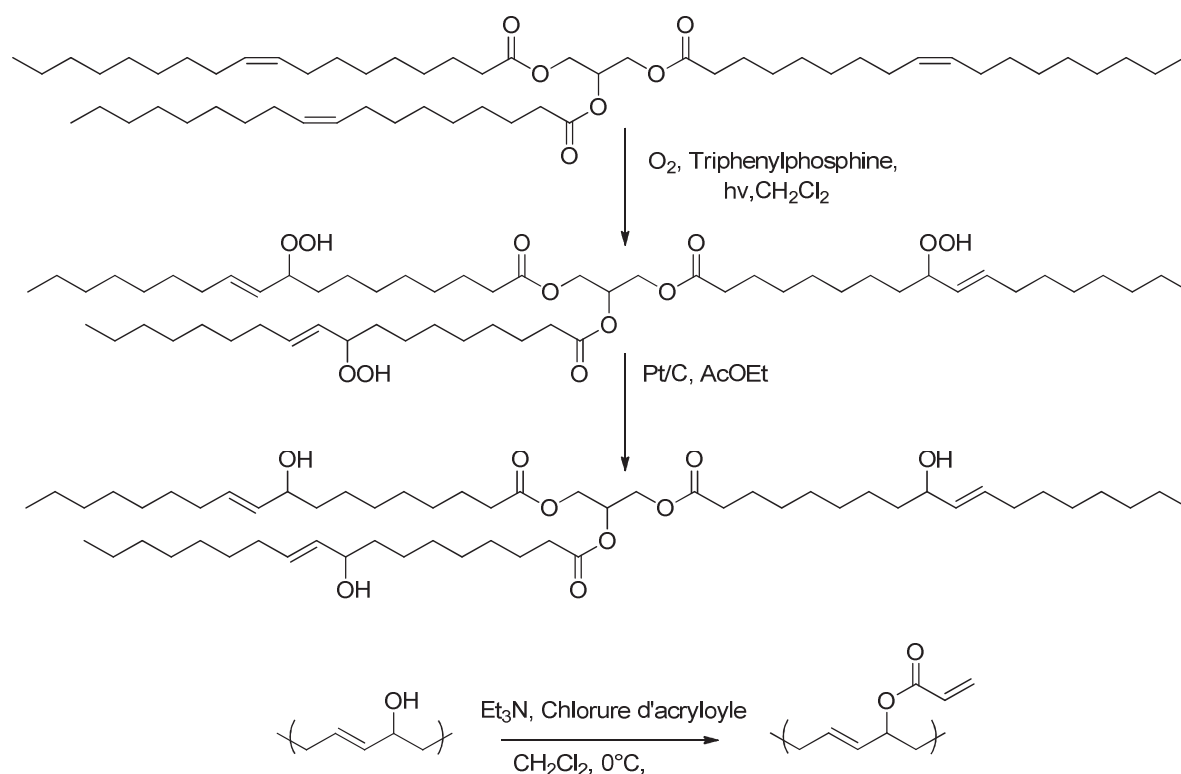


**Figure 18 :** *Synthèse d'huile de soja acrylatée*<sup>36</sup>

Wuzella et al ont étudié la photoréticulation de l'huile de lin époxydée et acrylatée en présence de différents photoamorceurs.<sup>37</sup> Ils ont montré que la nature du photoamorceur influence la conversion de la double liaison et la cinétique de la réaction.

### I.3.2.3. Oxydation puis acrylation

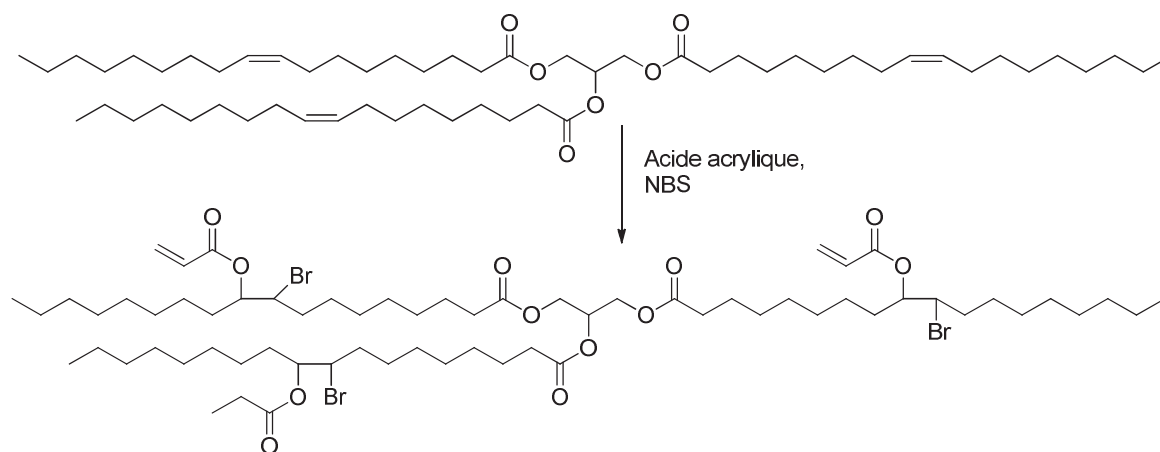
Les huiles végétales peuvent subir un processus de photo-oxydation se traduisant par une isomérisation de la configuration de la double liaison et la formation d'hydroperoxydes ou d'alcools.<sup>38</sup> Cette stratégie a été utilisée récemment pour préparer des huiles végétales acrylatées (figure 19).<sup>39-41</sup>



**Figure 19 :** Préparation d'huile végétale acrylatée par oxydation <sup>41</sup>

#### I.3.2.4. Bromo-acrylation

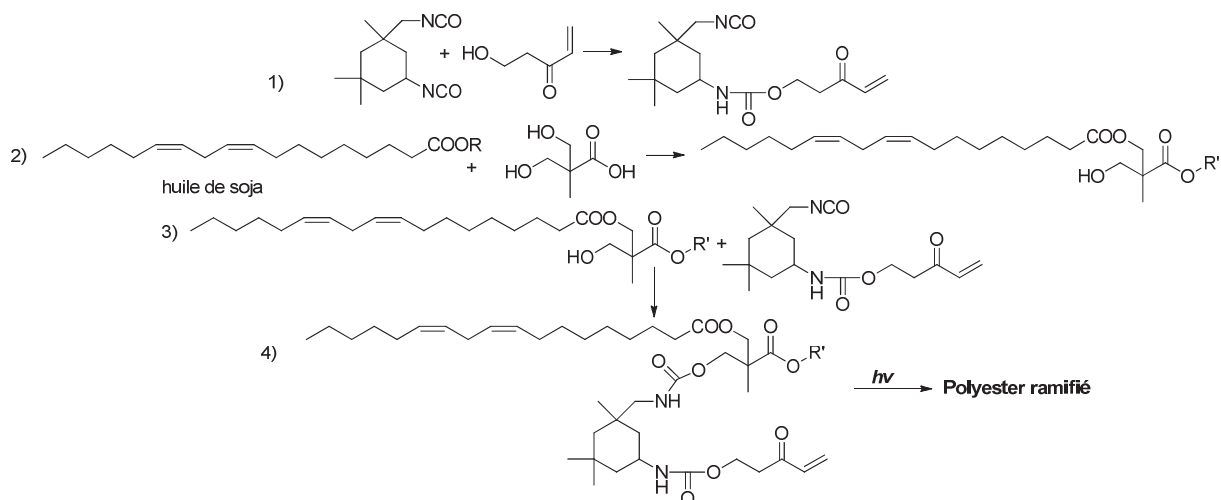
Les acrylates peuvent aussi être préparés en une seule étape par piégeage de brome et du groupement acrylate sur la double liaison de l'acide gras. Des huiles de soja et de tournesol acrylatées ont ainsi été préparées par réaction avec l'acide acrylique et le N-bromosuccinimide (NBS) (figure 20).



**Figure 20 :** Préparation d'huile végétale bromo-acrylée <sup>27</sup>

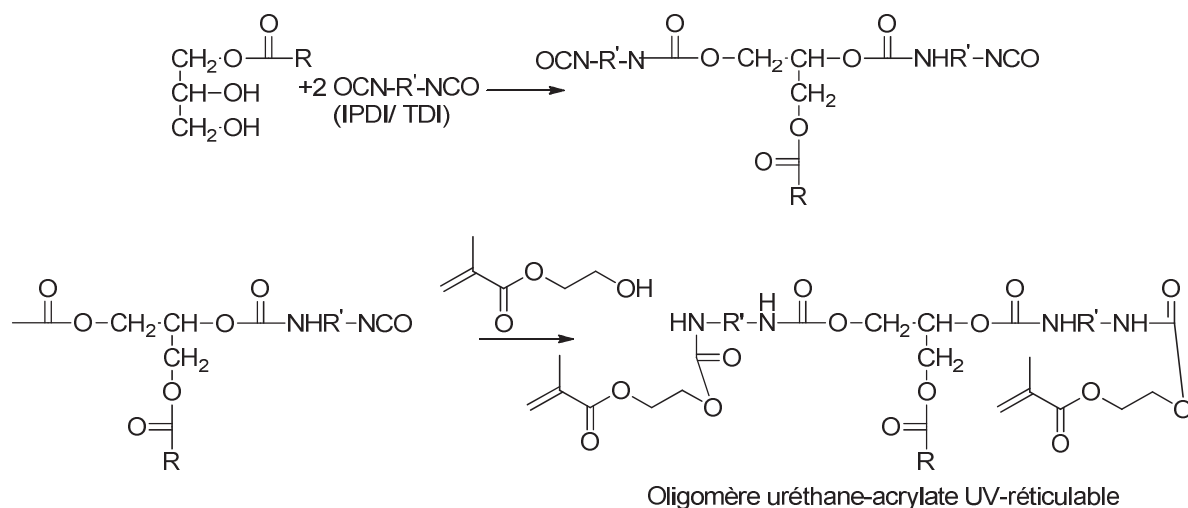
## I.3.2.5. Acrylation sur des fonctions isocyanate

En 2005, Dzunuzonic et al ont synthétisé des oligomères de type uréthane-acrylate de faible viscosité à partir d'huile de soja (figure 21).<sup>42</sup> Tout d'abord, une transestérification a été réalisée entre l'huile de soja et l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique afin d'insérer des fonctions hydroxyle qui ont ensuite été mises à réagir avec un dérivé acrylate du diisocyanate d'isophorone. Des polyesters hyper-ramifiés ont alors été obtenus après photoréticulation, leurs propriétés mécaniques dépendant de leur degré d'acrylation.

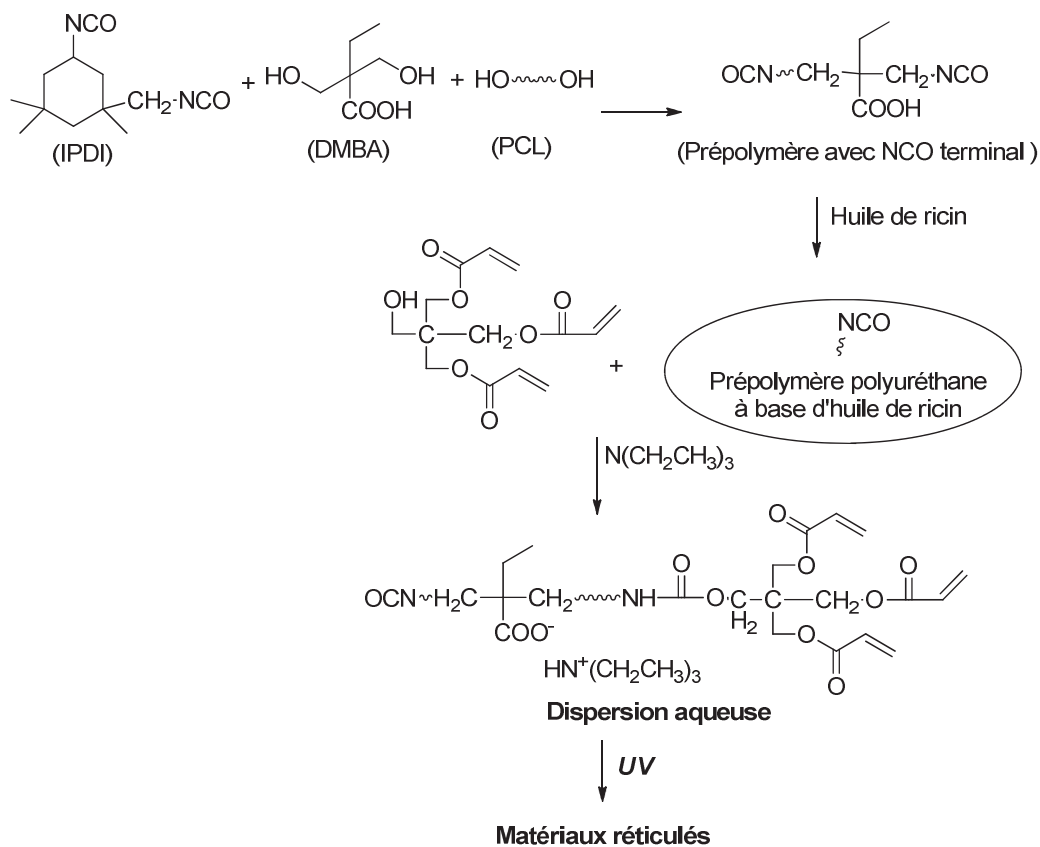


**Figure 21** : Synthèse de polyester ramifié de type polyuréthane-acrylate<sup>42</sup>

Patel et al ont élaboré un oligomère photoréticulable de type uréthane-acrylate à partir d'huile de tabac (figure 22).<sup>43</sup> Dans un premier temps, ils ont obtenu des polyols par transestérification partielle de l'huile végétale avec le diéthylèneglycol (DEG), le triméthylol propane (TMP) ou le glycérol. Puis, par réaction avec l'isophorone diisocyanate (IPDI), des prépolymères à extrémités isocyanate ont été obtenus. Enfin, ces prépolymères ont été fonctionnalisés par réaction avec l'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA). Des matériaux ont été obtenus après irradiation sous UV en présence d'une quantité stœchiométrique de diluant réactif (tel que l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA), le triméthylol propane triméthacrylate (TEGDMA)) et de benzophénone.



**Figure 22** : Synthèse de polyester ramifié de type polyuréthane-acrylate <sup>43</sup>



**Figure 23** : Synthèse de polyester ramifié de type polyuréthane-acrylate <sup>44</sup>

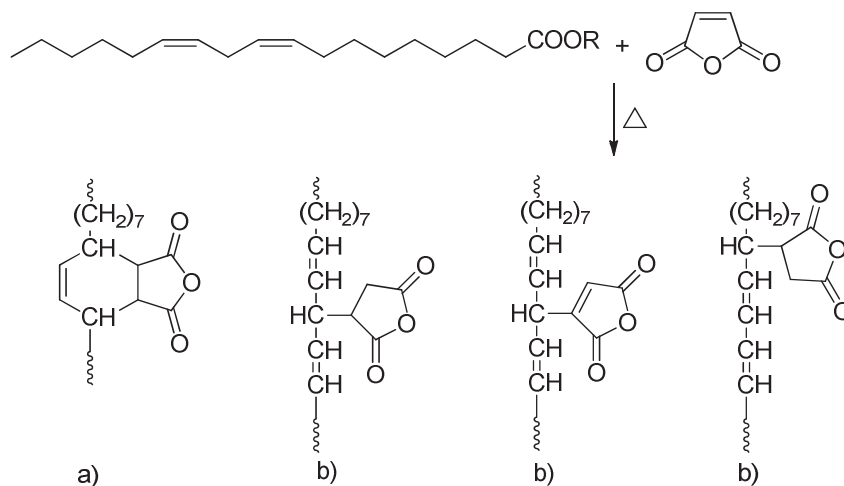
Plus récemment, mais selon une stratégie assez proche de celle développée par Patel, Li et al (figure 23) <sup>44</sup> et Rengasamy et al <sup>45</sup> ont élaboré des matériaux à partir de dispersions



aqueuses de polyuréthane acrylate à base d'huile de ricin ou de soja et de divers polyols (ex : polycaprolactone (PCL)). Ils ont montré que la densité de réticulation est le facteur qui influence les propriétés hydrophobes et lipophobes des films obtenus après irradiation.

### I.3.2.6. Maléinisation puis acrylation

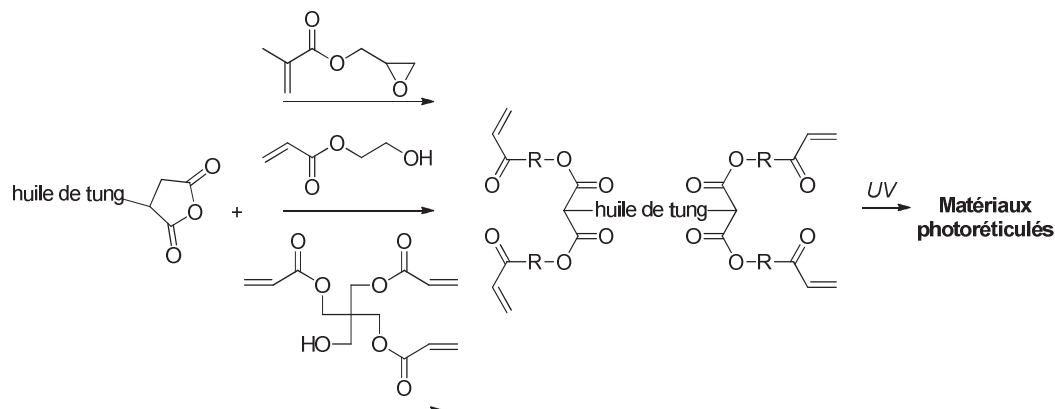
Les huiles acrylatées peuvent également être préparées à partir d'huile maléinisée.<sup>46</sup> Dans notre laboratoire, Zovi et al ont ainsi élaboré une huile acrylatée à base d'huile de lin standolisée en deux étapes.<sup>47</sup> Dans un premier temps, l'anhydride maléique (10 à 30% en masse) a été greffé sur l'huile par cycloaddition de Diels-Alder ou addition radicalaire à 220°C sous atmosphère inerte (figure 24). Ensuite, le 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) a été greffé sur l'huile par ouverture du cycle anhydride maléique avec un rendement de greffage variant entre 60 et 77% selon la quantité d'HEMA introduit et le degré de standolisation de l'huile. La photopolymérisation a été réalisée en présence du Darocur 1173 et suivie par spectroscopie IR-TF. Une conversion totale de la fonction acrylate a été observée après une minute d'irradiation à 60°C. En comparant avec l'huile de lin séchée naturellement par oxydation à l'air, ces films obtenus présentent la même hydrophobie et la même thermostabilité.



**Figure 24** : Les différentes structures obtenues par greffage de l'anhydride maléique sur la chaîne d'acide gras par (a) cycloaddition de Diels-Alder, (b) addition radicalaire<sup>47</sup>

Plus récemment, Huang et al ont greffé des acrylates sur l'huile de tung maléinisée (figure 25).<sup>48</sup> Les oligomères obtenus présentant une  $M_n$  de 2900 à 4300 g/mol selon la nature

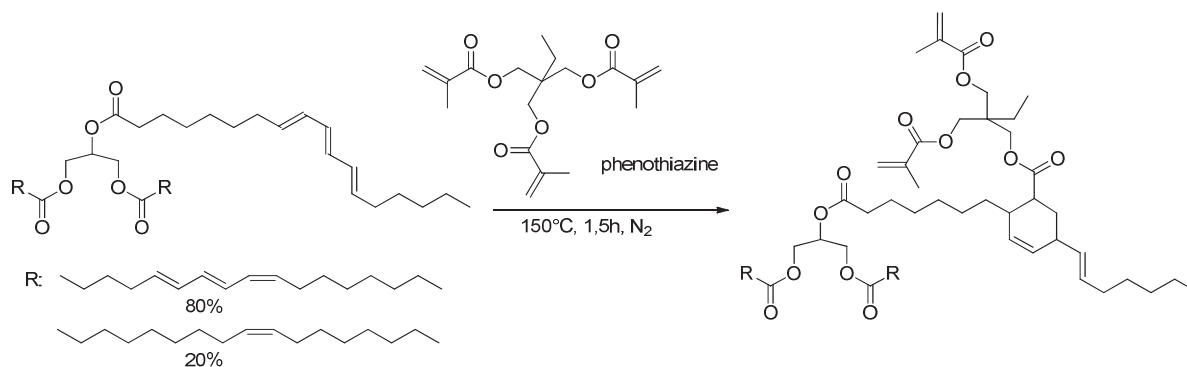
des acrylates ont ensuite été photoréticulés en présence de 2% de Darocur 1173. Les films obtenus ont une Tg de 40 à 52°C, sont thermostables et possèdent une température de décomposition supérieure à 300°C.



**Figure 25** : Préparation d'un matériau photoréticulé à base de l'huile de tung maléinisée et acrylatée <sup>48</sup>

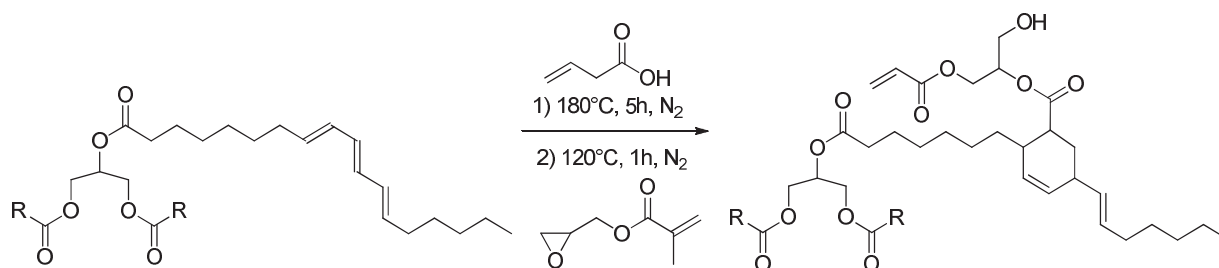
#### I.3.2.7. Cycloaddition de Diels-Alder puis acrylation

En 2012, l'équipe de Soucek a élaboré des résines alkydes biosourcées à partir d'huile de tung.<sup>49</sup> La première étape a consisté en une cycloaddition de Diels-Alder entre une fonction acrylique d'un triacrylate et deux doubles liaisons conjuguées de l'huile de tung (figure 26). Une résine phénolique de type Novolaque a ensuite été introduite dans le mélange comme diluant réactif à hauteur de 7% et afin de renforcer les propriétés finales des matériaux. Des produits de mono- et di-addition d'acrylates sur l'huile de tung et son dimère ont été obtenus. Ces monomères sont ensuite mélangés avec 10% en masse de tripropylène glycol diacrylate (TPGDA) et 5% en masse de photoamorceur (Irgacure<sup>®</sup> 2100) afin d'obtenir des matériaux photoréticulés biosourcés.



**Figure 26 :** Préparation d'un précurseur acrylate par cycloaddition de Diels-Alder <sup>49</sup>

Avec le même système, Chittavanich et al ont étudié la cinétique de photoréticulation en présence de différents colorants.<sup>50</sup> L'influence de la longueur d'onde du rayonnement UV, du diluant, du photoamorceur et de la concentration en colorant a été étudiée. Ils ont montré que l'utilisation d'un diluant aliphatique à longue chaîne peut améliorer les propriétés physico-chimiques des films et que la concentration maximale de colorant dans la formulation peut aller jusqu'à 14%.



**Figure 27** : Préparation d'un précurseur biosourcé par réaction de Diels-Alder<sup>51</sup>

Récemment, Yang et al ont élaboré des polymères photoréticulables à base d'huile de tung et de myrcène.<sup>51</sup> Dans un premier temps, l'huile de tung a été condensée avec l'acide acrylique par réaction de Diels-Alder afin de former des précurseurs portant des fonctions acide carboxylique (figure 27). Ces fonctions ont ensuite été estérifiées par réaction avec le méthacrylate de glycidyle. Les monomères obtenus ont été mélangés avec différentes quantités d'un dérivé du myrcène portant des fonctions acryliques et 3% en masse de la diméthoxybenzoïne comme photoamorceur. Des copolymères ont été obtenus après 20 min d'irradiation sous UV. Les analyses IR-FT ont montré une conversion de la fonction acrylique de 95%. Les polymères possèdent une température de décomposition thermique principale

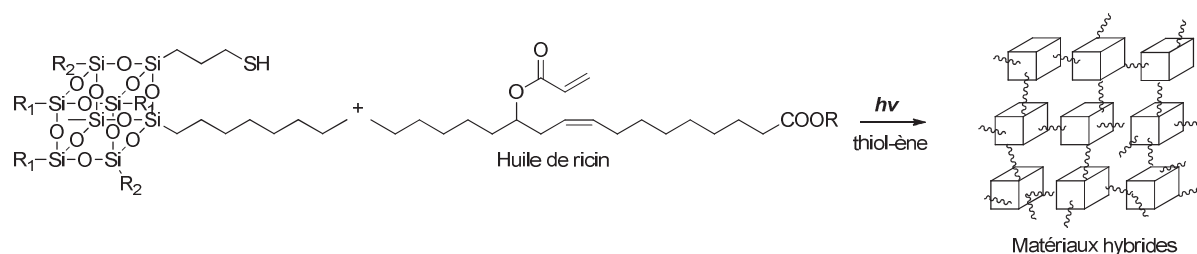
vers 388°C et une densité de la réticulation qui augmente avec la proportion de dérivé myrcène.

#### I.4. Matériaux obtenus par addition thiol-ène photoamorcée

Le principe de cette chimie sera développé dans la partie suivante mais on peut d'ores et déjà noter que la littérature fait état de très peu de travaux portant sur les matériaux à base de triglycérides obtenus par réaction thiol-ène sous UV.

En 2009, Black et al se sont intéressés à la préparation de précurseurs biosourcés pour la réaction thiol-ène. L'huile de ricin a été utilisée comme matière première.<sup>52</sup> Des dérivés allyliques, acrylates et vinyl éthers ont été obtenus par estérification de la fonction hydroxyle de la chaîne d'acide ricinoléique. Ces monomères ont été ensuite polymérisés avec un tri-thiol (triméthylolpropane tris(3-mercaptopropionate)) afin de préparer des revêtements photoréticulés. Le suivi de la réaction par spectroscopie IR-TF a permis de montrer que la double liaison de l'huile de ricin a été copolymérisée avec celle de l'acrylate. Les films obtenus renferment 40% d'huile végétale, sont durs et résistants aux solvants.

Luo et al, pour leur part, ont développé des matériaux hybrides photoréticulables à base d'huile de ricin acrylatée et d'un oligomère polyhédrique de type silsesquioxane qui porte des fonctions thiols (figure 28).<sup>53</sup> Ce système montre une vitesse de réticulation plus rapide que les systèmes classiques (huile acrylatée et thiol). Les films obtenus sont transparents à la lumière visible et possèdent une température de dégradation entre 250 et 300°C, ce qui est un peu plus élevé que les films photoréticulés généralement obtenus à partir d'huile de ricin acrylatée et de thiol.



**Figure 28 :** Préparation d'un matériau hybride photo-réticulé<sup>53</sup>

En 2013, Chang et al ont décrit la préparation d'un revêtement à partir d'huile de lin.<sup>54</sup> Dans un premier temps, l'huile de lin a été modifiée par transestérification avec la glycérine. La deuxième étape a consisté à préparer un pré-polymère de type polyuréthane acrylate selon la même stratégie que Li et al (figure 23). Ce pré-polymère a ensuite été neutralisé par la triéthylamine afin de former une dispersion aqueuse de polyuréthane. Les films ont ensuite été préparés par différentes méthodes : 1) réticulation sous UV, 2) séchage à l'air pendant 12 jours puis réticulation sous UV, 3) séchage seul à l'air. Pour ce faire, 3% en masse d'Irgacure<sup>®</sup> 2959 ont été ajoutés dans les échantillons réticulés sous UV, et 0,3% en masse de siccatifs métalliques ont été introduits dans tous les échantillons. Les films sont obtenus plus rapidement avec la seconde méthode et présentent alors une meilleure adhésion et durabilité dans le temps.

Bexell et al, quant à eux, ont préparé un revêtement d'aluminium à base d'huile de lin par voie photochimique.<sup>55,56</sup> Dans ce cas, les doubles liaisons de l'huile de lin réagissent avec l'aluminium greffé avec des mercaptosilanes.

## **II. Les réactions thiol-ène et thiol-époxy photoamorcées**

### **II.1. Etat de l'art sur les réactions thiol-ène sous UV**

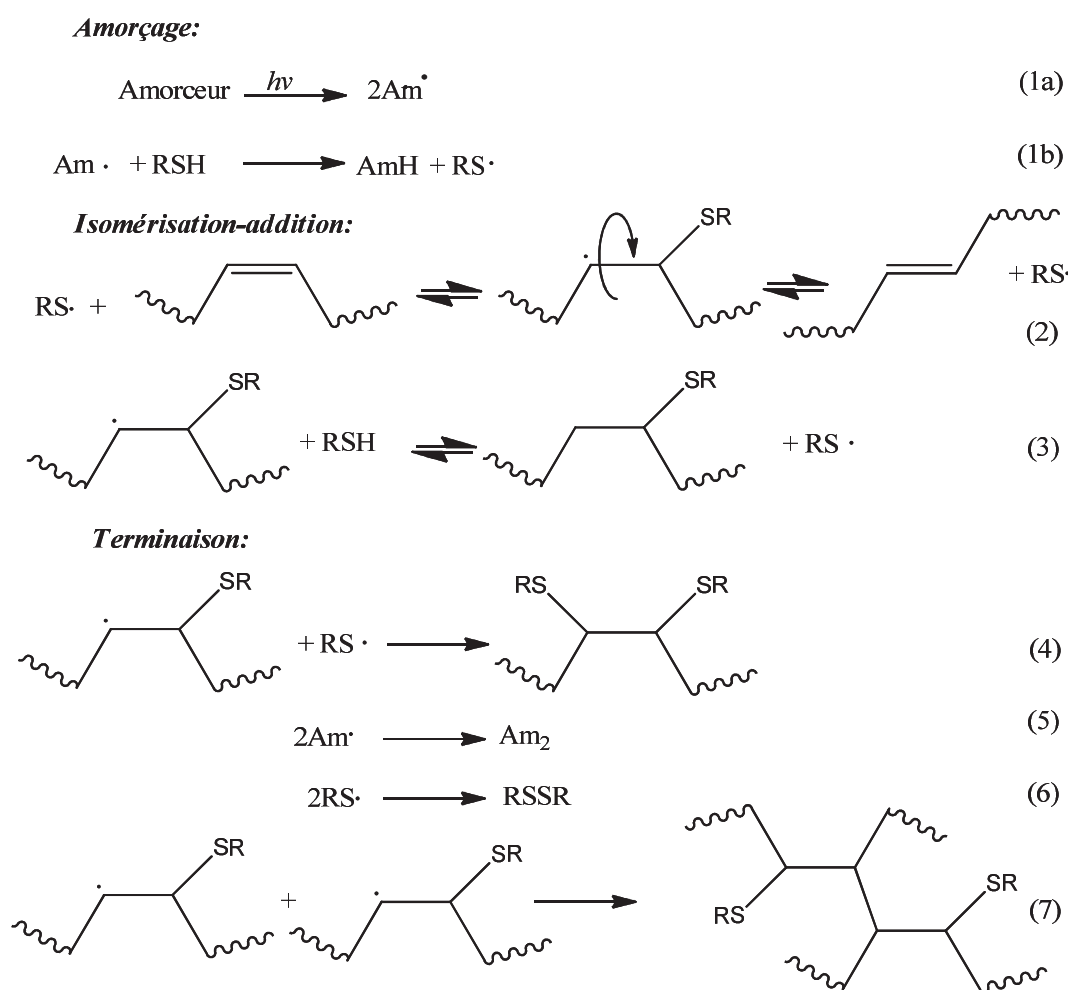
#### *II.1.1. Mécanisme général*

En raison de sa faible énergie de dissociation, la liaison S-H peut être facilement coupée par photo- ou thermolyse. Le radical thiyl ( $RS^\bullet$ ) ainsi obtenu peut ensuite facilement s'additionner sur les composés insaturés.

Le mécanisme de la réaction thiol-ène photoamorcée a été largement décrit dans la littérature (figure 29).<sup>57</sup> Cette réaction est amorcée par des radicaux libres, eux-mêmes issus d'une coupure homolytique par absorption de photons (réactions 1a et 1b). L'addition du radical thiyl photogénéré sur les doubles liaisons insaturées forme un radical intermédiaire de type thioéther qui permet de régénérer les radicaux thiyl (réactions 2 et 3). C'est un processus réversible qui se traduit par une réaction d'addition thiol-ène et, en même temps, une

isomérisation *cis-trans* des doubles liaisons (réaction 2). Le produit obtenu suit la loi anti-Markovnikov.

De nombreuses études se sont intéressées au phénomène d'isomérisation des doubles liaisons se produisant durant cette réaction thiol-ène. Il a ainsi été montré que le radical thiyl est un des agents les plus efficaces pour induire cette isomérisation comparé aux enzymes, au dioxyde d'azote ou aux radicaux peroxy.<sup>58,59</sup>



**Figure 29** : Mécanisme général de la photopolymérisation thiol-ène<sup>57</sup>

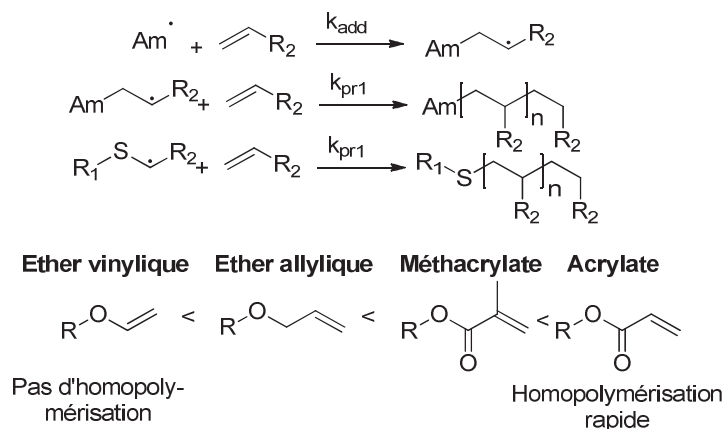
En présence de photoamorceur et sous rayonnement UV, Claudino et son équipe ont remarqué que l'isomérisation des doubles liaisons se produit bien avant la consommation des groupements éthyléniques.<sup>60</sup> Le transfert du H• est alors l'étape qui contrôle la vitesse de tout le mécanisme. Meier et al ont, de leur côté, étudié la cinétique de cette isomérisation *cis/trans*

induite par voie thermique et sans ajout d'amorceur sur l'oléate de méthyle entre 88 et 118°C.<sup>61</sup> Ils ont confirmé que, en l'absence d'amorceur, cette isomérisation se fait avant l'étape d'addition thiol-ène (réaction 3).

Enfin, l'équipe de Johansson a étudié de manière approfondie la réaction thiol-ène photoamorcée d'esters méthyliques d'acides gras par spectrométrie IR-TF et montré que l'étape cinétiquement déterminante est l'arrachement de l'hydrogène du thiol.<sup>62</sup> Ils ont par ailleurs remarqué que les doubles liaisons en configuration *trans* sont plus réactives vis-à-vis des thiols.

### II.1.2. Influence de la nature du monomère ène

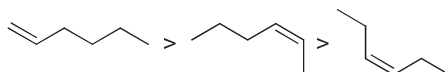
Morgan et al ont relié la cinétique de la réaction à la densité électronique du monomère éthylénique. Plus celui-ci est riche en électrons, plus la réaction est rapide.<sup>63</sup> De leur côté, Cramer et al ont montré que, plus la double liaison est appauvrie en électrons, plus le monomère a tendance à homopolymériser (figure 30).<sup>64</sup>



**Figure 30** : Homopolymérisation du monomère ène dans la réaction thiol-ène<sup>64</sup>

Un avantage non négligeable de la réaction thiol-ène est que tous les monomères possédant des groupements éthyléniques peuvent réagir. Un classement de la réactivité de différents ènes vis-à-vis de l'addition thiol-ène en prenant trois thiols différents (alkylthioglycolate, alkylthiol et 3-mercaptopropionate) a été réalisé par l'équipe de Hoyle.<sup>65</sup> Il ressort de cette étude que les norbornènes et vinyl éthers sont les composés les plus réactifs alors que les diènes conjugués sont les moins réactifs. La position du groupement éthylénique

est aussi un facteur important pour la cinétique de la réaction. Hoyle et al ont ainsi montré que le 1-hexène est 8 fois plus réactif que le trans-2-hexène qui est lui-même 18 fois plus réactif que le trans-3-hexène (figure 31). Ainsi pour avoir une vitesse de réaction rapide, les groupements éthyléniques doivent être en position terminale.



**Figure 31** : Classement des hexènes vis-à-vis de la réaction thiol-ène photoamorcée par réactivité décroissante <sup>65</sup>

### II.1.3. Influence de la nature du thiol

La nature du thiol joue également un rôle sur la vitesse de la réaction. Les thiols à base de glycolate et de propionate sont plus réactifs en raison de l'affaiblissement de la liaison S-H par la présence du groupement carbonyle.<sup>57</sup> Par ailleurs, les thiols peuvent se dimériser facilement sous UV par formation d'un pont disulfure, ce processus étant réversible.<sup>66</sup>

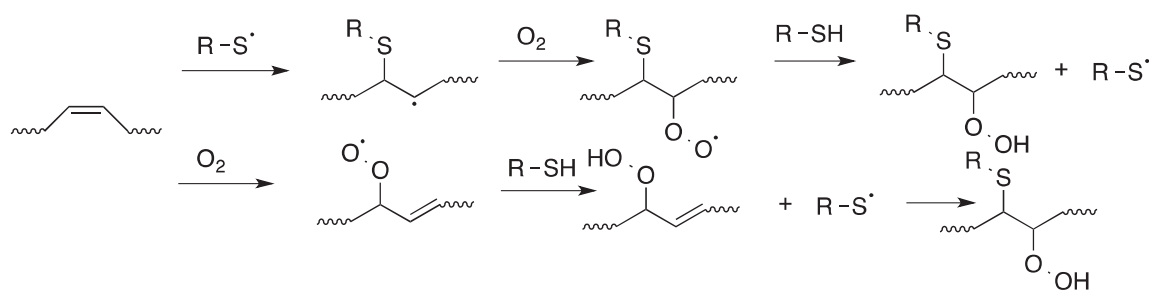
### II.1.4. Avantages de la réaction thiol-ène photoamorcée

Outre sa réactivité vis-à-vis de tous les groupements éthyléniques, la réaction thiol-ène possède plusieurs autres avantages non négligeables.

#### II.1.4.1. Insensibilité à l'oxygène

Les polymérisations radicalaires sont généralement sensibles à l'oxygène de l'air. Par exemple, la formation de radicaux peroxy perturbe la polymérisation des acrylates. Un des grands avantages de la réaction thiol-ène est son insensibilité à l'oxygène. En effet, même si des radicaux peroxy peuvent se former par oxydation à l'air, ceux-ci sont toujours capables d'arracher les protons du thiol. La formation du radical thiyl n'étant pas empêchée, les étapes d'amorçage et de propagation peuvent continuer. Hoyle et al ont même montré que la présence de l'oxygène peut accélérer la vitesse de la réaction thiol-ène (figure 32).<sup>68</sup>





**Figure 32** : *Intervention de l'oxygène pendant la réaction thiol-ène* <sup>68</sup>

#### II.1.4.2. Autres avantages

Plusieurs travaux ont montré que, selon la nature du monomère utilisé, l'utilisation de photoamorceur n'est pas forcément nécessaire. En 2002, l'équipe de Bowman a ainsi préparé des films avec des épaisseurs allant jusqu'à 25  $\mu\text{m}$  à partir d'un système tétrakis 3-mercaptopropionate de pentaérythritol (PETMP) / vinyl éther en quantités stœchiométriques sans photoamorceur.<sup>67</sup> En 2004, cette même équipe a étudié de façon approfondie les cinétiques de réaction thiol-ène sans photoamorceur.<sup>68</sup> Il est ressorti de cette étude que, lorsque l'irradiation des échantillons est effectuée avec un rayonnement monochromatique à 365 nm, la vitesse d'amorçage est proportionnelle à la concentration du monomère éthylénique. En revanche, lorsque le rayonnement est filtré à 254 nm, la vitesse d'amorçage est proportionnelle à la concentration du thiol.

L'absence d'utilisation de photoamorceur est un avantage certain en termes de photovieillissement des matériaux obtenus. En effet, ces matériaux ont moins de risque de jaunissement et de formation de sous-produits de dégradation par exposition au rayonnement solaire.

Un autre avantage relevé par Mc Nair et al est la grande homogénéité de densité de réticulation conduisant à des matériaux à haute performance.<sup>69</sup> En utilisant la chimie thiol-ène, ces auteurs ont en effet préparé des matériaux présentant des pics de  $\tan \delta$  étroits et de forte amplitude dans la zone de transition vitreuse leur conférant de bonnes capacités d'amortissement de l'énergie mécanique.

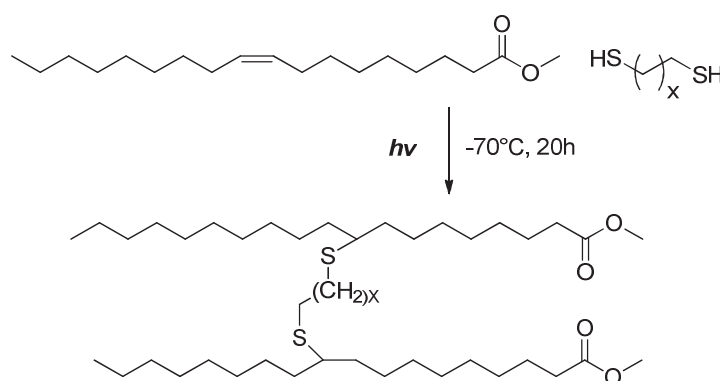
Enfin, la réaction thiol-ène s'inscrit parfaitement dans un concept de chimie verte puisque l'utilisation du solvant n'est pas nécessaire et qu'elle n'a pas recours à des catalyseurs métalliques contrairement à d'autres réactions de chimie click.<sup>70,71</sup>

### II.1.5. La réaction thiol-ène sous UV et les dérivés d'acides gras

Si la réaction thiol-ène est très peu utilisée sur les triglycérides, elle est, en revanche, une stratégie largement utilisée à l'échelle académique pour préparer des monomères fonctionnalisés de dérivés d'acides gras.

Ainsi, en 1956, Koenig et al ont réussi à greffer l'acide mercaptoacétique sur la double liaison de l'acide oléique en utilisant le peroxyde de lauroyle comme catalyseur, sous atmosphère inerte.<sup>72</sup> C'est la première équipe à avoir réalisé la réaction thiol-ène sur des acides gras.

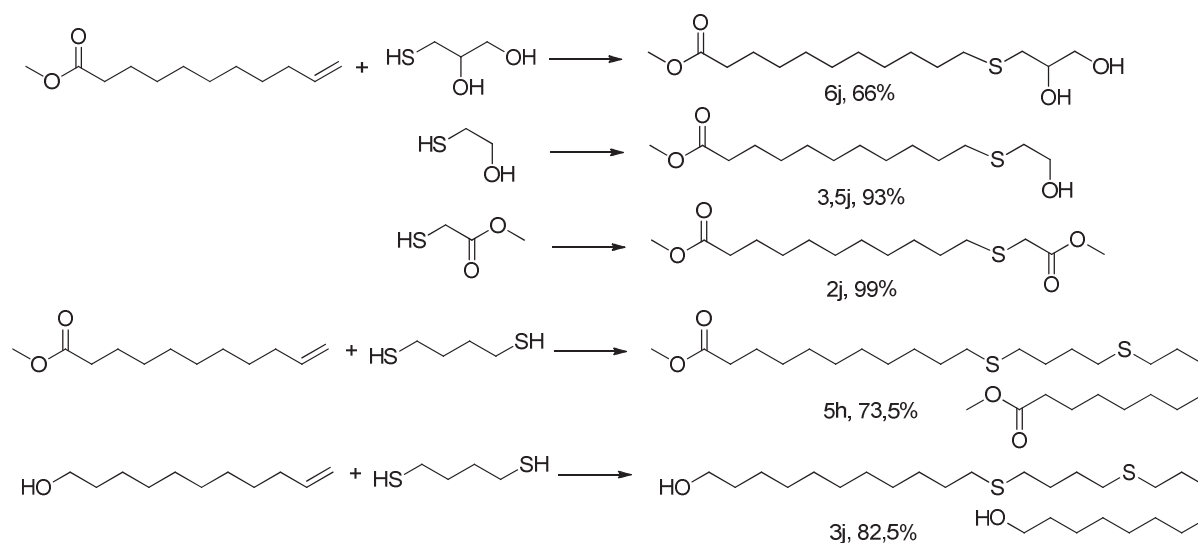
En 1968, Schwab et al ont préparé des diesters à partir d'oléate de méthyle par réaction thiol-ène sous UV à -70°C (figure 33) avec un rendement faible de 20%.<sup>73</sup>



**Figure 33** : Synthèse d'un dimère par réaction thiol-ène<sup>73</sup>

On peut également relever les travaux de Meier et al qui ont synthétisé des monomères  $\alpha,\omega$ -difonctionnalisés à partir du 10-undécénoate de méthyle. Ces monomères sont polycondensables par hydrothiolation de la double liaison terminale (figure 34).<sup>74</sup> Les produits ont été préparés sans solvant et sans amorceur à 35°C avec de bons rendements (> 65%), le temps de réaction variant en fonction de la nature du thiol. Les monomères ont

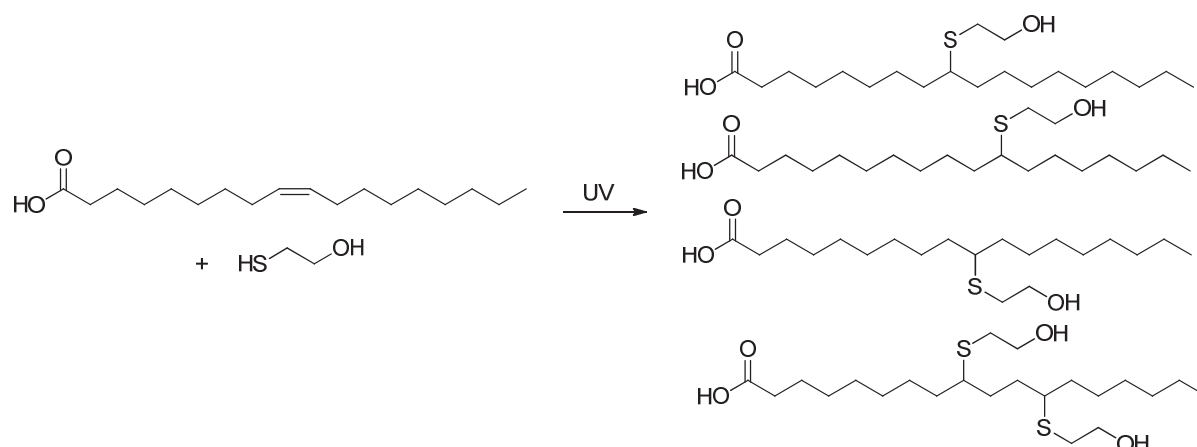
ensuite été polymérisés en présence de TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ène) à 120°C pour donner des polymères de Mn variant de 4000 à 10000 g/mol.



**Figure 34** : Préparation de précurseurs biosourcés par réaction thiol-ène <sup>74</sup>

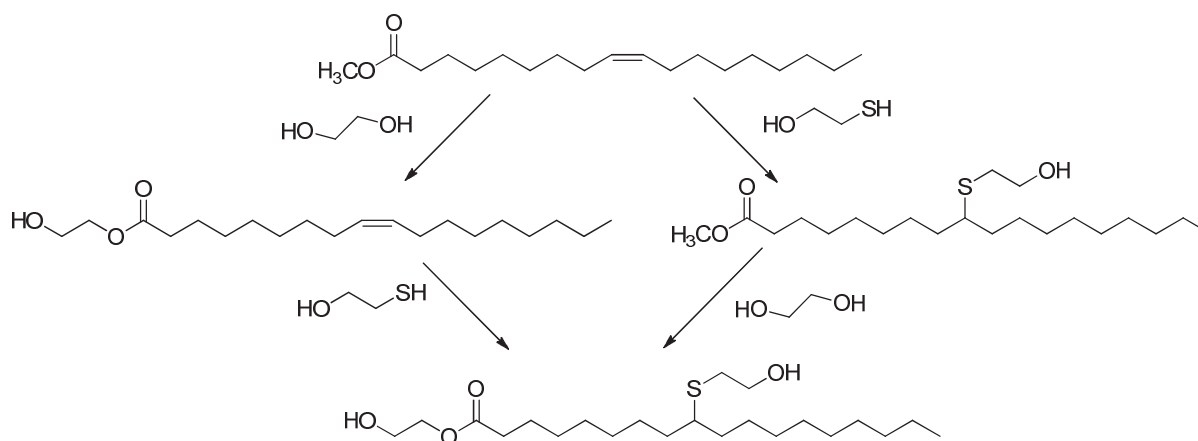
Bantchev et al ont réussi à greffer le butanethiol par addition radicalaire sur l'huile de maïs en présence d'un photoamorceur.<sup>75</sup> Il a toutefois fallu 8 h de réaction et un rapport molaire thiol/ène de 6:1 pour avoir une conversion en doubles liaisons supérieure à 80%.

L'équipe de Boutevin a, quant à elle, préparé des polyols biosourcés par addition de l'alcool thioglycolique sur le groupement éthylénique de l'acide oléique sous UV (figure 35).<sup>76</sup> Dans un premier temps, ils ont étudié le mécanisme d'addition du mercaptoéthanol sur l'acide oléique sous air et à température ambiante. Les produits obtenus ont un taux de conversion de la double liaison un peu plus élevé que le taux de greffage du thiol. Des sous-produits de type oligomère ont également été détectés par RMN, IR et LC-MS, supposément dus à des réactions d'oxydation. Ils ont également montré que la concentration du thiol joue un rôle important dans l'addition thiol-ène et qu'une conversion de 100% de la double liaison n'a pu être obtenue qu'avec un rapport thiol/ène supérieur à 2 et 2 h d'irradiation.



**Figure 35 :** Préparation d'un polyol biosourcé par addition thiol-ène sous UV<sup>76</sup>

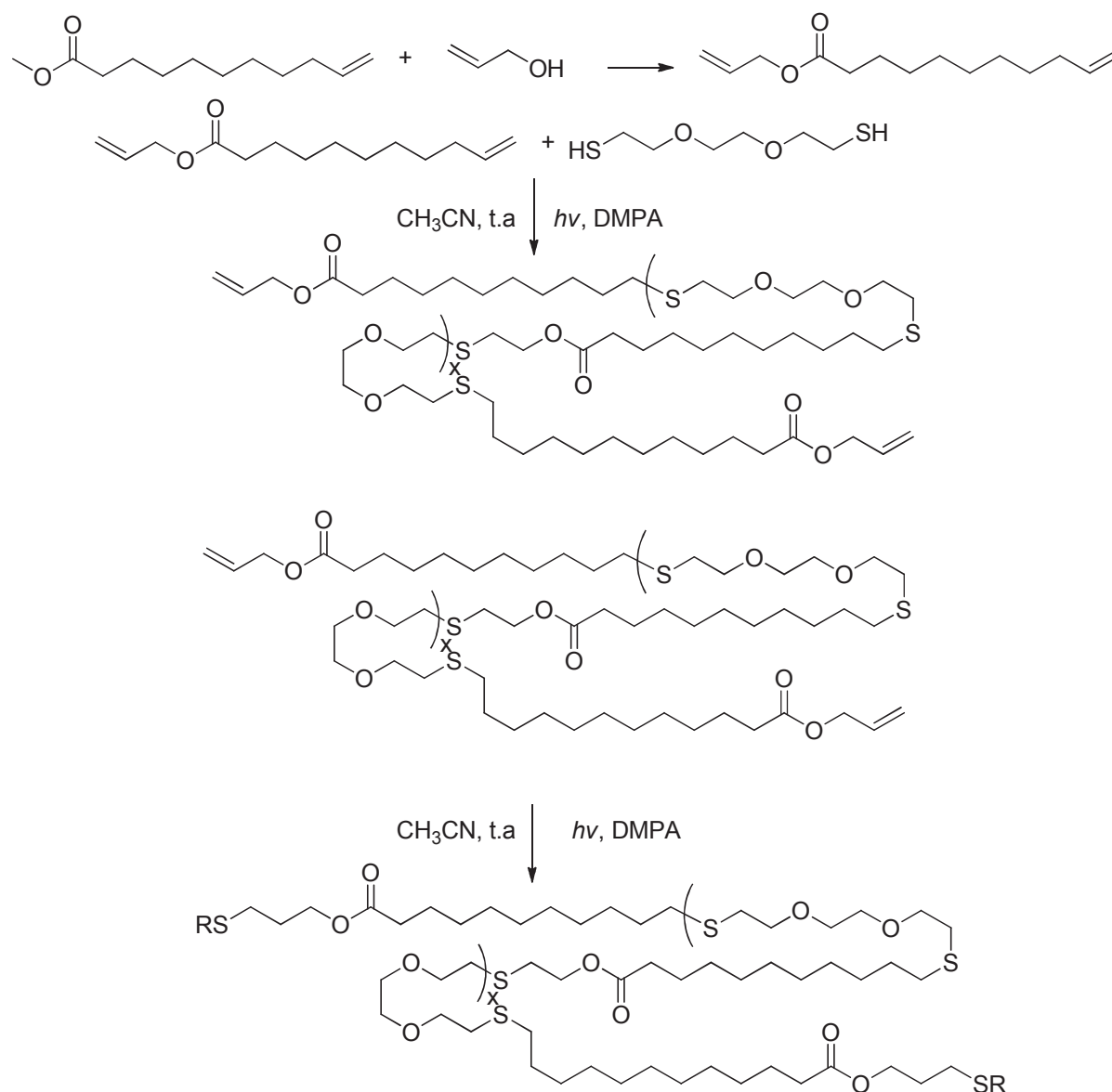
En 2012, Boutevin et al ont préparé des diols pseudo-téléchéliques selon deux stratégies (figure 36).<sup>77</sup> La première stratégie est basée sur la transestérification de l'oléate de méthyle, suivie d'une addition thiol-ène sous UV. La deuxième stratégie consiste en l'addition thiol-ène puis une transestérification. Dans les deux cas, le rapport thiol/ène est de 5/1. Par réaction avec le méthylène diphényl-4,4'-diisocyanate (MDI), les polyuréthanes obtenus ont une Tg proche de celle d'un PU à base de polyol commercial.



**Figure 36 :** Préparation d'un polyol biosourcé par transestérification et réaction thiol-ène sous UV<sup>77</sup>

Enfin, plus récemment, la même équipe a préparé des amines aliphatiques biosourcées. Une première étude consistant à faire réagir l'acide oléique avec le triallyl pentaérythritol sous UV a permis d'obtenir des amines aliphatiques avec un rendement de 76%.<sup>78</sup> Ces monomères

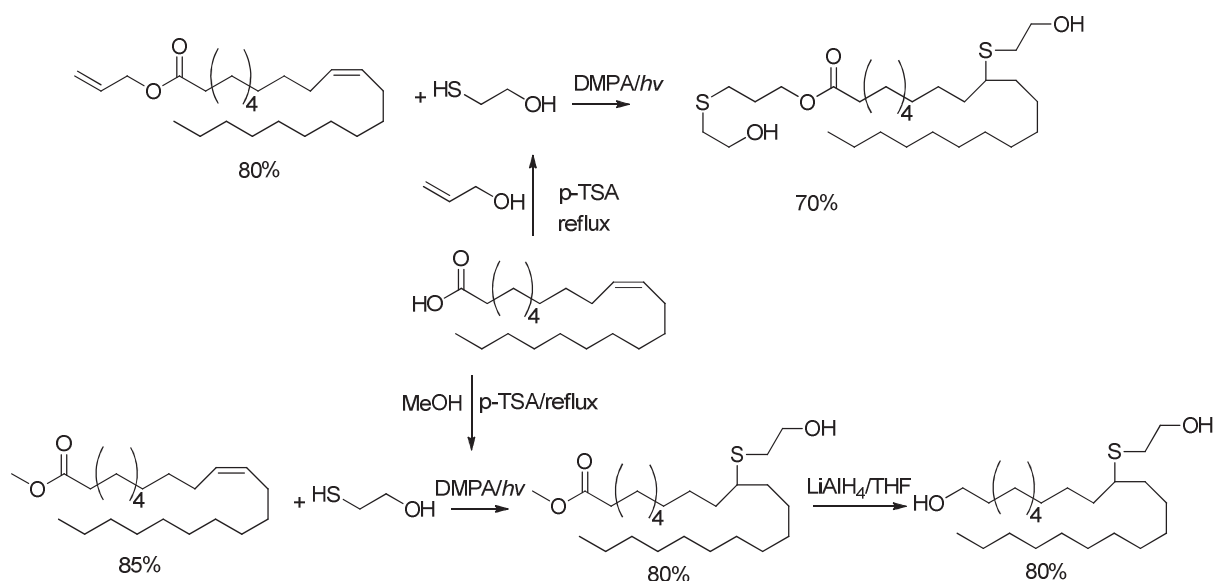
ont été ensuite utilisés pour préparer des matériaux avec des époxydes commerciaux. Ils ont une  $T_g$  comprise entre 14 et 112°C selon la nature de l'époxyde. Une seconde étude a été réalisée en utilisant de l'huile de raisin comme matière première.<sup>79</sup> En faisant 3 équivalents de thiol par rapport à la double liaison, une amine biosourcée a pu être obtenue avec un rendement de greffage de 87% après 10 h d'irradiation sous atmosphère inerte et en présence de 10% de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA). Cette amine biosourcée a été ensuite copolymérisée avec l'huile de lin époxydée en quantité stœchiométrique à 100°C pendant 24h. Le polymère obtenu possède une  $T_g$  de -38°C.



**Figure 37 :** Préparation d'un prépolymère téléchélique par réaction thiol-ène sous UV<sup>80</sup>

De leur côté, Ronda et al ont développé des nouveaux prépolymères téléchéliques par réaction thiol-ène sous irradiation à 365 nm en présence de DMPA (figure 37).<sup>80</sup> La matière première de départ est le 10-undécénoate de méthyle provenant de l'huile de ricin. Des diols téléchéliques ont été obtenus avec une  $M_n$  mesurée par SEC de 1900 à 4230 g/mol. Dans le même contexte, ils ont préparé aussi d'autres prépolymères téléchéliques portant des fonctions acide carboxylique ou silyle.

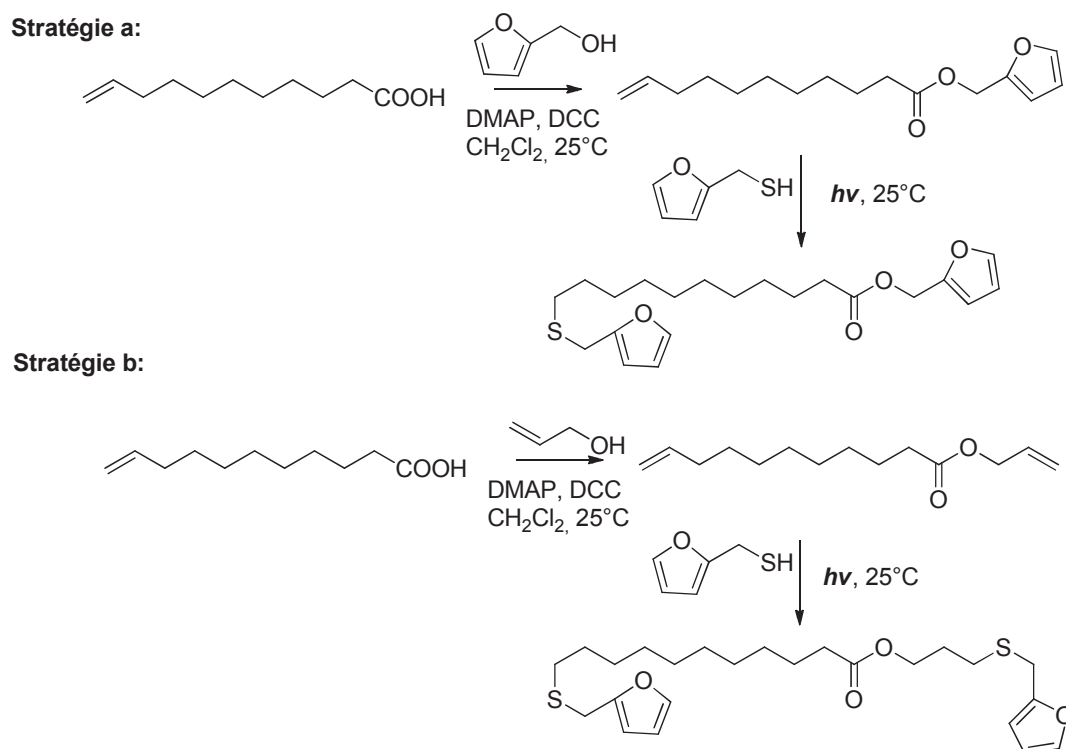
En 2011, la même équipe a développé des polyuréthanes à partir de diols téléchéliques ramifiés ou linéaires à base d'acide 10-undécénoïque et d'acide oléique et obtenus par réaction thiol-ène sous UV (figure 38).<sup>81</sup> La quantité de thiol utilisée est en léger excès (rapport thiol/>=< : 1,8). Des polyuréthanes avec une  $M_n$  mesurée par SEC de 62000 à 83000 g/mol ont ensuite été obtenus par condensation. Ils ont tous de bonnes propriétés mécaniques (certaines d'entre eux sont assez rigides) et thermiques ( $T_{5\%} > 260^\circ\text{C}$ ).



**Figure 38** : Préparation de polyols biosourcés par réaction thiol-ène sous UV<sup>81</sup>

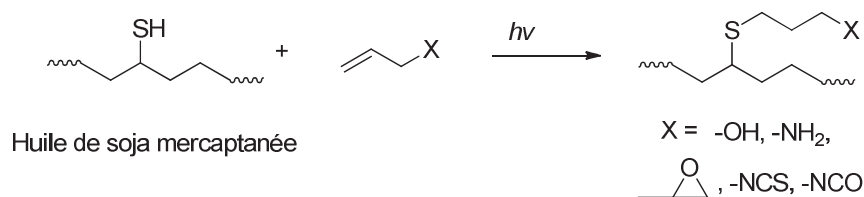
Cramail et al ont également élaboré des polyuréthanes à partir de polyols biosourcés issus d'huile de ricin et de tournesol.<sup>82</sup> L'addition du mercaptoéthanol sur la double liaison a été faite par amorçage photochimique ou thermique. Les conversions finales ont été déterminées par RMN. Les meilleures conditions ont été obtenues sous irradiation à 255 nm à  $0^\circ\text{C}$  pendant 8h avec un rapport thiol/ène 6/1. Les polyuréthanes ont une  $M_w$  de 22400 et 35400g/mol mesurée par SEC et une  $T_g$  variant de  $-49$  et  $-29^\circ\text{C}$ .

En 2011, l'équipe de Vilela a élaboré un système thermo-réversible à base d'acide 10-undécénoïque (figure 39).<sup>83</sup> Ils ont préparé une série de précurseurs portant des fonctions furane par estérification et addition thiol-ène en utilisant entre 5 à 10 équivalents du furane méthanethiol et un photoamorceur (Irgacure<sup>®</sup> 651). Des polymères ont été obtenus par cycloaddition de Diels-Alder à 65°C avec une Mw entre 6500 à 9000 g/mol déterminée par SEC et une Tg entre -40 et -28°C selon la nature du monomère. La réaction de rétro-Diels-Alder a été réalisée à 110°C et suivie par RMN. La régénération complète des monomères est obtenue en quelques jours.



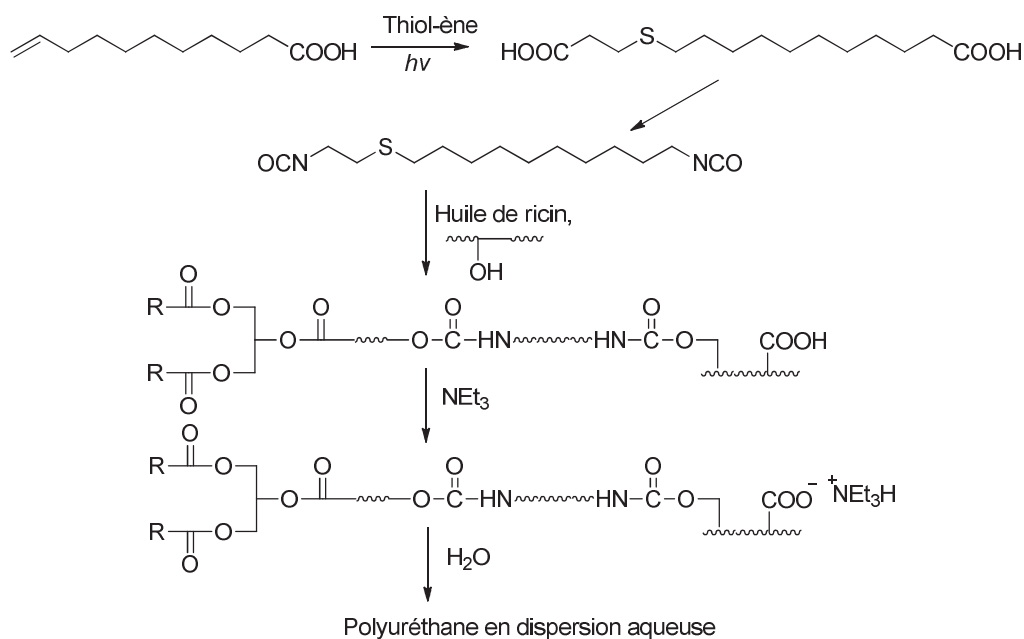
**Figure 39** : Préparation d'un dérivé furanique par réaction thiol-ène sous UV<sup>83</sup>

Récemment, Ionescu et al ont préparé divers précurseurs biosourcés à partir de triglycérides modifiés par des fonctions thiol (Polymercaptan<sup>®</sup> 358) (figure 40).<sup>84</sup> Les précurseurs ont été obtenus après 6h d'irradiation à 365 nm en présence de photoamorceur (Darocur<sup>®</sup> 1173) et à température ambiante. D'après les analyses par SEC, ces précurseurs ont été obtenus sans oligomérisation interchaîne.



**Figure 40** : Préparation de précurseurs biosourcés par réaction thiol-ène<sup>84</sup>

He et al, quant à eux, ont développé une méthode de synthèse d'acrylate multifonctionnel par greffage sous irradiation de l'acide thioglycolique sur une chaîne d'acide gras (rapport thiol/ène : 1,8/1) puis thioestérification entre les fonctions acide carboxylique et le 1,6-hexanedithiol.<sup>85</sup> Ce monomère a alors été polymérisé sous UV en présence de 2% de Darocur 1173. Une conversion de près de 100% de la fonction acrylate a été observée après 20 min d'irradiation.



**Figure 41**: Préparation d'un polyuréthane en dispersion aqueuse par chimie thiol-ène sous UV<sup>86</sup>

Enfin, Fu et al ont préparé des dispersions aqueuses de polyuréthane biosourcé à partir d'acide undécénoïque (figure 41).<sup>86</sup> La première étape a consisté en une addition thiol-ène sous UV conduisant à des précurseurs à extrémités acide carboxylique. Des isocyanates biosourcés ont ensuite été obtenus par le réarrangement de Curtius. La condensation des

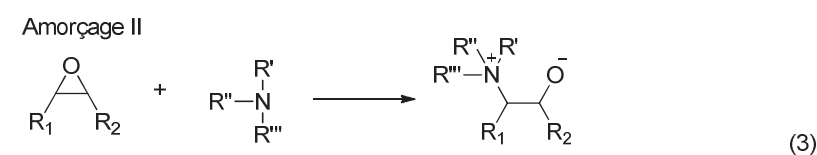
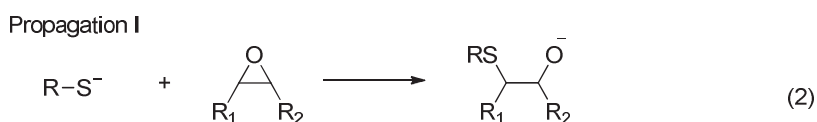
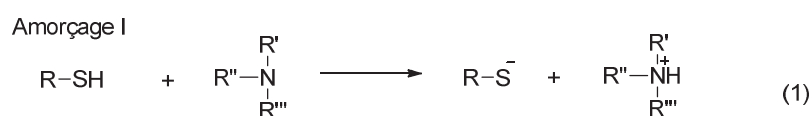


groupements isocyanate sur l'huile de ricin a enfin permis d'obtenir des polyuréthanes qui ont été dispersés en solution aqueuse après neutralisation par une triamine. Les matériaux finaux possèdent une Tg de -19,4°C et une température de dégradation initiale vers 250°C.

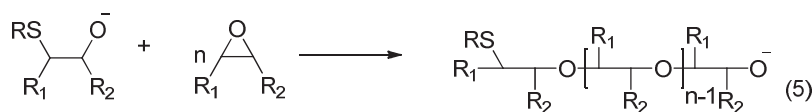
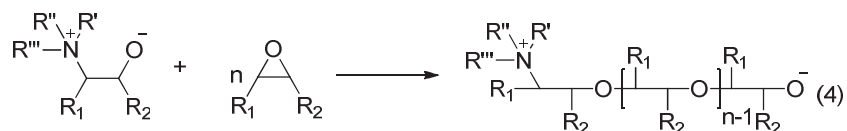
## II.2. Etat de l'art sur les réactions thiol-époxy sous UV

### II.2.1. Mécanisme général

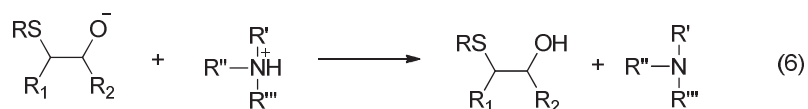
La figure 42 présente le mécanisme général d'une réaction thiol-époxy.<sup>87</sup>



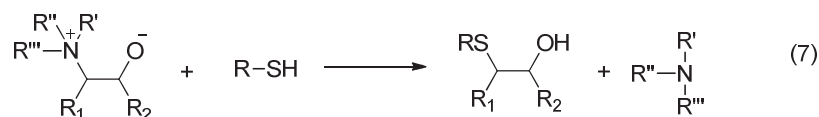
Propagation III (homopolymérisation)



Terminaison I



Terminaison II



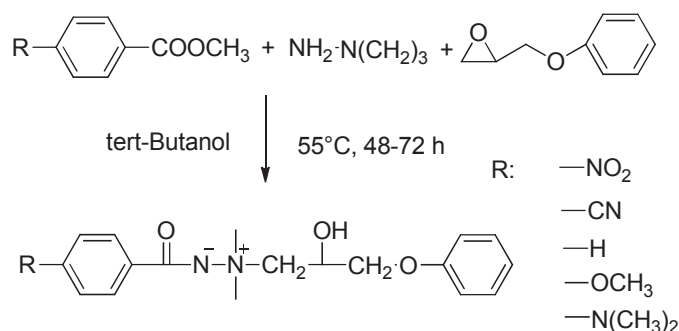
**Figure 42 :** Mécanisme général de la réaction thiol-époxy catalysée par une amine tertiaire

Selon la nature des réactifs, l'addition peut être catalysée par une base ou être de nature nucléophile. Dans le cas de la catalyse basique, le catalyseur réagit sur une fonction thiol pour former un anion thiolate (réaction 1). L'addition nucléophile de cet anion sur le carbone le moins encombré du cycle oxyrane provoque l'ouverture du cycle époxy et conduit à un anion alcoolate (réaction 2). Cet alcoolate peut à son tour réagir sur une fonction thiol pour générer un thiolate, mais aussi dans une moindre proportion, amorcer l'homopolymérisation des époxydes (réaction 5). Dans le cas de l'addition nucléophile, l'amine réagit sur le cycle oxyrane en formant un zwitterion (réaction 3) qui peut ensuite également amorcer l'homopolymérisation des époxydes (réaction 4). La base est régénérée lors de l'étape de terminaison (réactions 6 et 7). C'est donc un système complexe qui peut conduire à des sous-produits (en faible quantité et résultant de l'homopolymérisation des époxydes).

L'amorçage de la réaction thiol-époxy par voie photochimique nécessite l'utilisation de photogénérateurs de base. De façon générale, les photogénérateurs de base sont souvent des dérivés d'amines tertiaires et doivent satisfaire au moins deux critères :

- être stables et non réactifs à l'obscurité
- être capables de libérer l'espèce réactive sous irradiation.

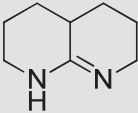
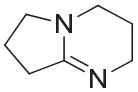
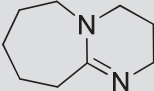
En 2001, l'équipe de Yusa a été la première à proposer des bases photolatentes de type amine imide (figure 43) pour photoamorcer un système thiol-époxy.<sup>88</sup>



**Figure 43** : Les premières bases photolatentes utilisées pour la réaction thiol-époxy<sup>88</sup>

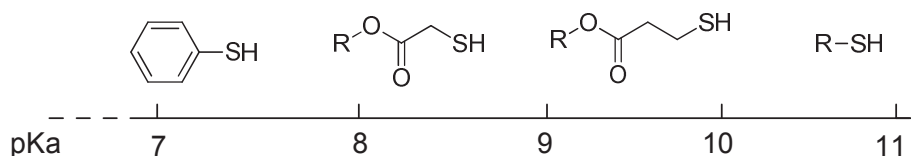
Depuis, de nombreuses études ont été menées pour développer ces systèmes catalytiques. Il en ressort que la réactivité de la base formée après photolyse dépend fortement

de la structure chimique et de la basicité de l'amine. Ainsi, les réactions d'addition nucléophile de la base sur le cycle oxyrane (réaction 3 – figure 44) sont favorisées en présence d'amines nucléophiles de faible basicité tandis que les amines tertiaires de forte basicité et non nucléophiles conduisent à la formation de l'ion thiolate (réaction 1 – figure 37) (tableau 3).<sup>89</sup>

Nature de la base	Amine tertiaire obtenue par photolyse	pKa
Non nucléophile	 TBD (triazabicyclodécène)	15,2
	 DBN (1,5-diazabicyclo-[4,3,0]-non-5-ène)	13,5
	 DBU (1,8-diazabicycloundéc-7-ène)	11,6
	DIPEA (N,N-diisopropyléthylamine)	11,4
	TEA (triéthylamine)	10,8
Nucléophile	DMAP (diméthylamino-pyridine)	
	Imidazole	

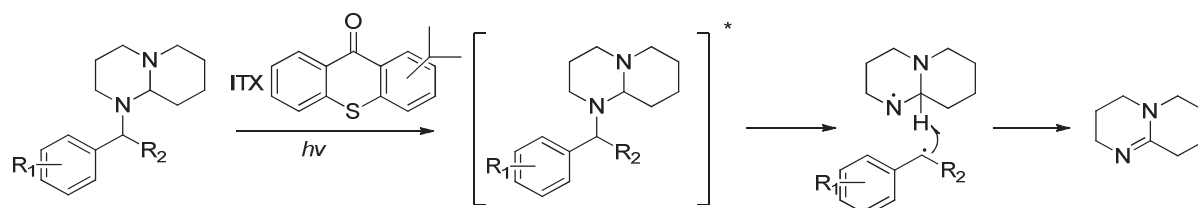
**Tableau 3 :** Force des bases obtenues après photolyse<sup>89</sup>

Quel que soit le mécanisme mis en jeu, la cinétique de la réaction est également influencée par l'acidité du thiol (figure 39). Plus elle est forte (plus son pKa est faible), plus la réaction par catalyse basique est favorisée.



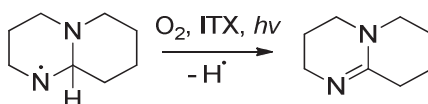
**Figure 44 :** Echelle de pKa des différentes familles de thiol<sup>89</sup>

Par contre, le spectre d'absorption de ces bases est assez limité (généralement < 250 nm). L'utilisation de photosensibilisateurs permettant d'élargir le domaine d'absorption (dérivés de benzophénone, de thioxanthone ...) est donc nécessaire. Le mécanisme de transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et l'amine tertiaire est illustré figure 45.



**Figure 45 :** Mécanisme général de photolibération de la base en présence d'isopropylthioxanthone (ITX) <sup>90</sup>

Hu et al ont également remarqué que l'oxygène de l'air améliore la régénération de la base en présence du photosensibilisateur.<sup>91</sup> Ceci peut être expliqué par la formation d'espèces oxygénées radicalaires capables d'arracher un proton et de favoriser la libération de la base (figure 46).<sup>92</sup>



**Figure 46 :** Mécanisme de régénération de l'amidine sous oxygène

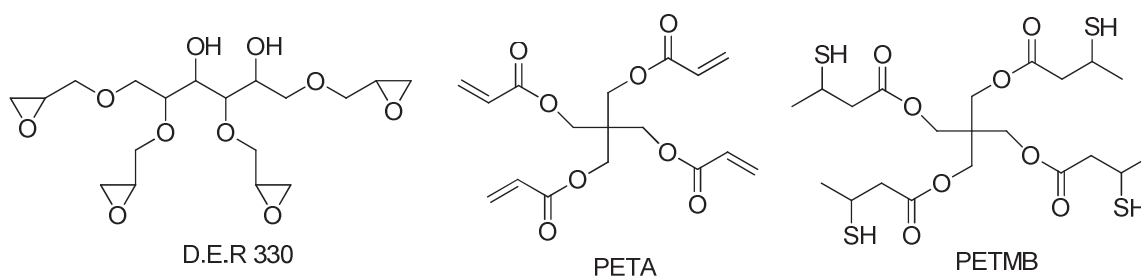
Enfin, Bowman et al ont montré que l'ajout d'un inhibiteur de radicaux comme le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-yl)-oxyle dans le système catalytique peut induire une meilleure régénération de la base par inhibition des réactions radicalaires.<sup>93</sup>

### II.2.2. Les matériaux polymères et la réaction thiol-époxy photoamorcée

A l'échelle industrielle, la chimie thiol-époxy est plutôt utilisée dans le domaine des adhésifs où les thiols servent alors comme durcisseur des systèmes époxy par voie thermique.<sup>94</sup> A l'échelle académique, si la littérature fait état de quelques travaux sur la réaction thiol-époxy amorcée par voie thermique<sup>95-98</sup>, la réaction thiol-époxy sous UV est en

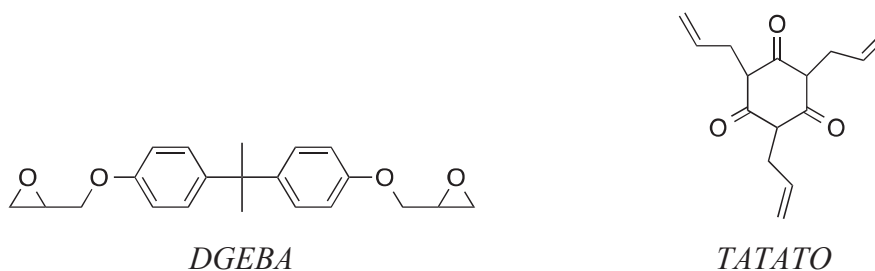
revanche très peu reportée. Les quelques travaux publiés ont surtout pour objectif de tester de nouveaux systèmes catalytiques.

On peut néanmoins relever les travaux de Nicols<sup>99</sup> et Endo<sup>100</sup> qui ont comparé des matériaux obtenus à partir de monomères commerciaux : une résine époxy (D.E.R 330) et un tétrathiol (PETMB) d'une part, et le PETA et le même tétrathiol (PETMB) d'autre part (figure 47). L'amorçage de la réaction thiol-époxy a été réalisé par des bases photolatentes de type triazine en présence de photosensibilisateur (ITX). La réaction thiol-ène a été photoamorcée en présence de 5% d'Irgacure 819. Ils ont ainsi montré que les matériaux obtenus par le système thiol-époxy sont incolores et plus transparents que ceux obtenus par le système thiol-ène. Par ailleurs, ils présentent une contraction de volume plus faible.



**Figure 47** : Monomères utilisés par l'équipe d'Endo<sup>100</sup>

On peut enfin citer les travaux de Bowman qui ont étudié un système hybride thiol-ène / thiol-époxy composé de PETMP, de triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-trione (TATATO) et de diglycidyl éther de Bisphénol A (DGEBA) (figure 48).<sup>101</sup> La réaction thiol-ène a été amorcée sous UV tandis que la réaction thiol-époxy a été amorcée par voie thermique en présence de 5% d'un catalyseur de type amine (2,4,6-tris-(diméthylaminométhyl)-phénol). Outre l'influence de la composition de la formulation sur les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux, les chercheurs ont remarqué que la propagation thiol-époxy se poursuit après arrêt de l'irradiation.



Haraldsson et al ont repris ensuite ces travaux et remplacé le DGEBA par des résines novolaques.<sup>102</sup> La réaction thiol-ène a été amorcée, dans un premier temps, sous rayonnement polychromatique visible ( $\lambda > 395$  nm) en présence de 1% de Lucirin<sup>®</sup> TPO-L puis la réaction thiol-époxy a été amorcée à température ambiante et sous rayonnement polychromatique UV-visible grâce à seulement 1% en masse d'une base photolatente.

### Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique que les matériaux obtenus sous UV à partir d'huile végétale nécessitent au préalable des étapes de modification chimique quelquefois très nombreuses et complexes.

Bien que très largement utilisée pour préparer des monomères fonctionnalisés, la réaction thiol-ène amorcée sous UV n'est pas considérée comme le premier choix pour préparer des matériaux à partir de triglycérides naturels. En raison de la faible réactivité des doubles liaisons éthyléniques (non conjuguées) des chaînes grasses, la vitesse d'hydrothiolation de ces groupements internes est assez lente et il s'avère nécessaire de travailler en présence d'amorceur et avec un rapport thiol/ène élevé. Quant à la réaction thiol-époxy amorcée sous UV, elle est quasi-inexistante dans le domaine des matériaux issus des huiles végétales.

L'utilisation de ces deux chimies pour élaborer des matériaux à partir d'huiles végétales pas ou peu modifiées trouve donc ici toute son originalité et va faire l'objet des chapitres suivants.

## Références

- <sup>1</sup> E. Doyle, *Trans fatty acids*. J. Chem. Edu., **74** (1997), 1030-1032
- <sup>2</sup> Charlie Scrimgeor, *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 6<sup>th</sup> edition, 2005
- <sup>3</sup> T. Issariyakul, A. K. Dalai, *Renewable and Sustainable Energy reviews*, **31** (2014), 446-471
- <sup>4</sup> V. Sharma, P.P. Kundu, *Addition polymers from natural oils: A review*. Prog. Polym. Sci., **31** (2006), 983-1008
- <sup>5</sup> <http://www.chempro.in/fattyacid.htm> (site consulté le 05/04/2015)
- <sup>6</sup> S.K. Khot, J.L. Lascala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool, *Development and application of triglyceride-based polymers and composites*. J. Appl. Polym. Sci., **82** (2001), 703-723
- <sup>7</sup> A.E. Thompson, D. A. Dierig, R. Kleiman, *Characterization of Vernonia galamensis germplasm for seed oil content, fatty acid composition, seed weight, and chromosome number*. Industrial Crops and products, **2** (1994), 299-305
- <sup>8</sup> J.V. Crivello, *UV and electron beam-induced cationic polymerization*. Nucl. Instru. Met. In Phys. Res. B, **151** (1999), 8-21
- <sup>9</sup> J.-P. Fouassier, *Photoinitiation, photopolymerization and photocuring, fundamentals and applications*. Hanser/Gardner, 1995, p11
- <sup>10</sup> M. Tehfe, J. Lalevée, D. Gigmes, J. Fouassier, *Green chemistry: Sunlight-induced cationic polymerization of renewable epoxy monomers under air*. Macromolecules, **43** (2010), 1364-1370
- <sup>11</sup> R.P. Wang, T.P. Schuman, *Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review*. eXPRESS Polym. Lett., **3** (2013), 272-292
- <sup>12</sup> S.F. Thames, H. Yu, *Cationic UV-cured coatings of epoxide-containing vegetable oils*. Surf. Coat. Techn., **115** (1999), 208-214
- <sup>13</sup> B. Chen, J. Hu, E.M. Miller, W. Xie, M. Cai, R.A. Gross, *Candida antarctica Lipase B chemically immobilized on epoxy-activated micro- and nanotubes: Catalysts for polyester synthesis*. Biomacromolecules, **9** (2008), 463-471
- <sup>14</sup> K.D. Carlson, S.P. Chang, *Chemical epoxidation of a natural unsaturated epoxy seed oil from Vernonia galamensis and a look at epoxy oil markers*. J. Am. Oil. Chem. Soc., **62** (1985), 934-939
- <sup>15</sup> A. Remeikyte, J. Ostrauskaite, V. Grazuleviciene, *Synthesis and properties of photocross-linked polymers of epoxidized linseed oil with different reactive diluents*. J. Appl. Polym. Sci, **129** (2013), 1290-1298

- <sup>16</sup> W.D. Rosli, R. N. Kumar, S. Mek. Zah, M.Mold. Hilmi, *Mechanical properties of epoxidized palm oil/Epoxy resin blend*. Eur. Polym. J., **39** (2003), 593-600
- <sup>17</sup> S.K. Olsson, M. Johansson, M. Westin, E. Ostamark, *Reactive UV-absorber and epoxy functionalized soybean oil for enhanced UV-protection of clear coated wood*. Polym. Degrad. Stab., **110** (2014), 405-414
- <sup>18</sup> A. Luo, X. Jiang, J. Yin, *Thioxanthone-containing renewable vegetable oil as photoinitiators*. Polymer, **53** (2012), 2183-2189
- <sup>19</sup> J. Chen, M.D. Soucek, W.J. Simonsick, R.W. Celikay, *Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil*. Polymer, **43** (2002), 5379-5389
- <sup>20</sup> Z. Zong, M.D. Soucek, Y. Liu, J. Hu, *Cationic photopolymerization of epoxy-norbornane linseed oils: The effect of diluents*. J. Polym. Sci: Part A, **41** (2003), 3440-3456
- <sup>21</sup> K. Zou, M.D. Soucek, *UV-curable organic-inorganic hybrid film coatings based on epoxidized cyclohexene derivatized linseed oil*. Macro. Chem. Phys, **205** (2004), 2032-2039
- <sup>22</sup> K. Zou, M.D. Soucek, *UV-curable cycloaliphatic epoxide based on modified linseed oil: Synthesis, characterization and kinetics*. Macro. Chem. Phys., **206** (2005), 967-975
- <sup>23</sup> Y. Cai, J.L.P. Jessop, *Cationic photopolymerization*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2004, p 784
- <sup>24</sup> U. Bierman, W. Friedet, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M. Rüscher, H.J. Schäfer, M.P. Scheider, *New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry*. Angew. Chem. Int. Ed, **39** (2000), 2206-2224
- <sup>25</sup> K.S. Theagarajan, K.H. Shankaranarayana, V. Kumar, A.N. Rajeevalochan, G. Ravikumar, *Chemical modification of Eucalyptus hybrid oil*. J. Medic. Arom. Plant Sci., **19** (1997), 669-671
- <sup>26</sup> T. Lucas, H.J. Schäfer, *Hydroboration of unsaturated fatty acid methyl esters and conversion of the boron adducts*. Eur. J. Lipid. Sci. Tech., **116** (2014), 52-62
- <sup>27</sup> T. Eren, S.H. Këseföglu, *One step hydrobromination of fatty acid derivatives*. Eur. J. Lipid. Sci. Tech., **106** (2004), 27-34
- <sup>28</sup> S. Caillol, M. Desroches, G. Boutevin, C. Loubat, R. Auvergne, B. Boutevin, *Synthesis of new polyester polyols from epoxidized vegetable oils and biobased acids*. Eur. J. Lipid. Sci. Tech., **114** (2012), 1447-1459



- 29 H. Pelletier, A. Gandini, *Preparation of acrylated and urethanated triacylglycerols*. Eur. J. Lipid. Sci. Techn., **108** (2006), 411-420
- 30 K. Li, Y. Shen, G. Fei, H. Wang, J. Li, *Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol-based UV curable waterborne polyurethane acrylate*. Prog. Org. Coat., **78** (2015), 146-154
- 31 H. Kim, H. Kim, C. Hou, B. Kim, *Biodegradable photo-crosslinked thin polymer networks based on vegetable oil hydroxy fatty acids*. J. Am. Oil. Chem. Soc., **87** (2010), 1451-1459
- 32 S. Bunker, C. Staller, N. Willenbacher, R. Wool, *Miniemulsion polymerization of acrylated methyl oleate for pressure sensitive adhesives*. Inter. J. Ad. Ad., **23** (2003), 29-38
- 33 E. Bastürk, T. Inan, A. Güngör, *Flame retardant UV-curable acrylated epoxidized soybean oil based organic-inorganic hybrid coating*. Prog. Org. Coat., **76** (2013), 985-992
- 34 A.R. Mahendran, G. Wuzella, N. Aust, A. Kandelbauer, U. Müller, *Photocrosslinkable modified vegetable oil based resin for wood surface coating application*. Prog. Org. Coat., **74** (2012), 697-704
- 35 <https://www.ulprospector.com/en/la/Coatings/Detail/2413/80142/EBECRYL-860>, (site consulté le 07/04/2015)
- 36 S. Rengasamy, V. Mannari, *Development of soy-based UV-curable acrylate oligomers and study of their film properties*. Prog. Org. Coat., **76** (2013), 78-85
- 37 G. Wuzella, A.R. Mahendran, U. Müller, A. Kandelbauer, A. Teischinger, *Photocrosslinking of an acrylated epoxidized linseed oil: Kinetics and its application for optimized wood coatings*. J. Polym. Environ., **20** (2012), 1063-1074
- 38 A. Greener, *Christophes Foote's discovery of the role of singlet oxygen in photosensitized oxidation reactions*. Acc. Chem. Res., **39** (2006), 797-804
- 39 L. Montero de Espinosa, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cadiz, *A new route to acrylate oils: Crosslinking and properties of acrylate triglycerides from high oleic sunflower oil*. J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., **47** (2009), 1159-1167
- 40 Y. Xia, R. C. Larock, *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*. Green Chem, **12** (2010), 1893-1909
- 41 J.C. Ronda, G. Lligadas, M. Galià, V. Cadiz, *A renewable approach to thermosetting resins*. Reac. Funct. Polym., **73** (2013), 381-395

- 42 E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic, B. Dunjic, *UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids*. Prog. Org. Coat., **52** (2005), 136-143
- 43 K. Patel, R. J. Parmar, J.S. Parmar, *Novel binder system for ultraviolet-curable coatings based on tobacco seed (Nicotiana rustica) oil derivatives as a renewable resource*. J. Appl. Polym. Sci, **107** (2008), 71-81
- 44 K. Li, Y. Shen, G. Fei, H. Wang, J. Li, *Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate*. Prog. Org. Coat., **78** (2015), 146-154
- 45 S. Rengasamy, V. Mannari, *UV-curable PUDs based on sustainable acrylated polyol: Study of their hydrophobic and oleophobic properties*. Prog. Org. Coat., **77** (2014), 557-567
- 46 S.N. Khot, J.J. Lascala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool, *Development and application of triglyceride-based polymers and composites*. J. Appl. Polym. Sci., **82** (2001), 703-723
- 47 O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, *A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil*. Green Chem, **13** (2011), 1014-1022
- 48 Y. Huang, G. Ye, J. Yang, *Synthesis and properties of UV-curable acrylate functionalized tung oil based resins via Diels-Alder reaction*. Prog. Org. Coat., **78** (2015), 28-34
- 49 N. Thanamongkolit, K R Miller, M. D. Soucek, *Synthesis of UV-curable tung oil and UV-curable tung oil based alkyd*. Prog. Org. Coat., **73** (2012), 425-434
- 50 P. Chittavanich, K. Miller, M.D. Soucek, *A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd*. Prog. Org. Coat., **73** (2012), 392-400
- 51 X. Yang, S. Li, J Xia, J. Song, K. Huang, M. Li, *Novel renewable resource-based UV-curable copolymers derived from mycene and tung oil: Preparation, characterization and properties*. Industrial Crops and Products, **63** (2015), 17-25
- 52 M. Black, J. W. Rawlings, *Thiol-ene UV-curable coatings using vegetable oil macromonomers*. Eur. Polym. J., **45** (2009), 1433-1441
- 53 A. Luo, X. Jiang, H. Lin, J. Yin, *Thiol-ene photo-cured hybrid materials based on POSS and renewable vegetable oil*. J. Mater. Chem., **21** (2011), 12753-12760

- 54 C. Chang, K. Lu, *Linseed-oil-based waterborne UV/air dual cured wood coatings*. Prog. Org. Coat., **76** (2013), 1024-1031
- 55 U. Bexell, M. Olsson, M. Johansson, J. Samuelsson, P. Sundel, *A tribological study of a novel pre-treatment with linseed oil bonded to mercaptosilane treated aluminium*. Surf. Coat. Techno., **166** (2003), 141-152
- 56 U. Bexell, R. Berger, M. Olsson, T. M. Grehk, P. E. Sundell, M. Johansson, *Bonding of vegetable oils to mercapto silane treated metal surfaces: Surface engineering on the nano scale*. Thin Solid Films, **515** (2006), 838-841
- 57 C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper, *Thiol-enes: chemistry of the past with promise for the future*. J. Poly. Sci., Part A: Polym. Chem., **42** (2004), 5301-5338
- 58 C. Chatgililoglu, C. Ferreri, *Cis-trans isomerization of polyunsaturated fatty acid residues in phospholipids catalyzed by thiol radicals*. J. Am. Chem. Soc, **123** (2001), 4459-4468
- 59 Y. Z. Tseng, C. H. Hu, *Radical-induced Cis-Trans isomerization of fatty acids: a theoretical study*. J. Phys. Chem., **118** (2014), 4554-4564
- 60 M. Claudino, M. Johansson, M. Jonsson, *Thiol-ene coupling of 1,2-disubstituted alkene monomers: The kinetic effect of cis/trans-isomer structures*. Eur. Polym. J., **46** (2010), 2321-2332
- 61 U. Biermann, W. Butte, R. Koch, P.A. Fokou, O. Türlünc, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, *Initiation of radical chain reaction of thiol compounds and alkene without any added initiator: Thiol-ene catalyzed cis/trans isomerisation of methyl oleate*. Chem. Eur. J., **18** (2012), 8201-8207
- 62 J. Samuelsson, M. Jonsson, T. Brinck, M. Johansson, *Thiol-ene coupling reaction of fatty acid monomers*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **42** (2004), 6346-6352
- 63 C.R. Morgan, A.D. Ketley, J. Polym. Sci., *Thiol-ene photocurable polymers*. Polym. Chem. Ed., **15** (1977), 627-645
- 64 N.B. Cramer, C.N. Bowman, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., *Kinetics of thiol-ene and thiol-acrylate photopolymerizations with real-time Fourier Transform Infrared*. **39** (2001), 3311-3319
- 65 T.M. Roper, C.A. Guymon, E.S. Jönsson, C.E. Hoyle, *Influence of the alkene structure on the mechanism and kinetics of thiol-ene photopolymerizations with real-time Infrared spectroscopy*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **42** (2004), 6283-6298

- 66 D. Chauhan, P. Kumar, C. Joshi, N. Labhsetwar, S.K. Ganguly, S.L. Jain, *Photo-assisted oxidation of thiols to disulfides using cobalt 'Nanorust' under visible light*. New. J. Chem, **39**(2015), 6193-6200
- 67 N.B. Cramer, J. Paul. Scott, C.N. Bowman, *Photopolymerization of thiol-ene without photoinitiators*. Macromolecules, **35** (2002), 5361-5365
- 68 N.B. Cramer, S.K. Reddy, M. Cole, C. Hoyle, C.N. Bowman, *Initiation and kinetics of of thiol-ene photopolymerizations without photoinitiators*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **42** (2004), 5817-5826
- 69 O.D. McNair, B.J. Sparks, A.P. Janisse, D.P. Brent, D.L. Patton, D.A. Savin, *Highly tunable thiol-ene networks via dual thiol addition*. Macromolecules, **46** (2013), 5614-5621
- 70 C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper, Chem. Soc. Rev., *Thiol-click chemistry: a multifaceted tool box for small molecule and polymer synthesis*. **39** (2010), 1355-1387
- 71 M.J. Kade, D.J. Burkner, C.J. Hawker, *The power of thiol-ene chemistry*. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **48** (2010), 743-750
- 72 N. H. Koenig, D. Swern, *Organic sulfur derivatives. I. Addition of mercaptoacetic acid to long-chain monounsaturated compounds*. J. Am.Chem. Soc, **79** (1957), 362-365
- 73 A.W. Schwab, L.E. Gast, J. C. Cowan, *Free radical addition of hydrogen sulfide and thiols to linseed oil and methyl oleate*. J. Am. Oil. Chem. Soc, **45** (1968), 461-464
- 74 O. Türlünç, M.A.R. Meier, *Thiol-ene vs ADMET: a complementary approach to fatty acid-based biodegradable polymers*. Green Chem., **13** (2011), 314-320
- 75 G.B. Bantchev, J.A. Kenar, G. Biresaw, M.G. Han, *Free radical addition of butanethiol to vegetable oil double bonds*. J. Agric. Food. Chem, **57** (2009), 1282-1290
- 76 M. Desroches, S. Caillol, V. Lapinte, R. Auvergne, B. Boutevin, *Synthesis of biobasedpolyols by thiol-ene coupling from vegetable oils*. Macromolecules, **44** (2011), 2489-2500
- 77 M. Desroches, S. Caillol, R. Auvergne, B. Boutevin, *Two-step synthesis of bio-based building blocks of polyurethanes*. Eur.J. Lipid. Sci. Technol, **114** (2012), 84-91
- 78 A. Corneille, V. Froidevaux, C. Negrell, S. Caillol, B. Boutevin, *Thiol-ene coupling: An efficient tool for the synthesis of new biobased aliphatic amines for epoxy curing*. Polymer, **55** (2014), 5561-5570

- 79 M. Stemmelen, F. Pessel, V. Lapinte, S. Caillol, J.-P. Habas, J.-J. Robin, *A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by Thiol-ene reactions to the study of the final material*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **49** (2011), 2434-2444.
- 80 C. Lluch, J. C. Ronda, M. Galia, G. Lligadas, V. Cadiz, *Rapid approach to biobased telechelics through two one-pot Thiol-ene click reactions*. Biomacromolecules, **11** (2010), 1646-1653
- 81 R.J. González-Paz, C. Lluch, G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galia, C. Cadiz, *A green approach toward oleic and undecylenic acid-based Polyurethanes*. J. Polym. Sci. Part A, **49** (2011), 2407-2416
- 82 D.V. Palaskar, A. Boyer, E. Cloutet, J. Le Meins, B. Gadenne, C. Alfos, C. Farcet, H. Cramail, *Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks*. J. Polym. Sci.: Part A, **50** (2012), 1766-1782
- 83 C. Vilela, L. Cruciani, A.J.D. Silvestre, A. Gandini, *A double click stratege applied to the reversible polymerization of Furan/Vegetable oil monomers*. Macro. Rapid. Comm., **32** (2011), 1319-1323
- 84 M. Ionescu, D. Radojcic, X. Wan, Z. S. Petrovic, T. A. Upshaw, *Functionalized vegetable oils as precursors for polymers by thiol-ene reaction*. Eur. Polym. J., **67** (2015), 439-448
- 85 M. He, S. Jiang, R. Xu, J. Yang, Z. Zeng, G. Chen, *Facile functionalization of soybean oil by thiol-ene photo-click reaction for the synthesis of polyfunctional acrylate*. Prog. Org. Coat., **77** (2014), 868-871
- 86 C. Fu, Z. Zheng, Z. Yang, Y. Chen, L. Shen, *A fully bio-based waterborne polyurethane dispersion from vegetable oils: From synthesis of precursors by thiol-ene reaction to study of final material*. Prog. Org. Coat., **77** (2014), 53-60
- 87 J.A. Carioscia, J.W. Stansbury, C.N. Bowman, *Evaluation and control of thiol-ene/thiol-epoxy hybrid networks*, Polymer, **48** (2007), 1526-1532
- 88 S. Katogi, M. Yusa, *Photobase generation from amineimide derivatives and their use for curing an epoxide/thiol system*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **40** (2011), 4045-4052
- 89 D.P. Nair, M. Podgorski, S. Chantani, T. Gong, W. Xi, C.R. Fenoli, C.N. Bowman, *The thiol-michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry*. Chem. Matter, **26** (2014), 724-744

- 90 K. Dietliker, R. Hüsler, J-L. Birbaum, S. Ilg, S. Villeneuve, K. Studer, T. Jung, J. Benkhoff, H. Kura, A. Matsumoto, H. Oka, *Advancement in photoinitiators – Opening up new applications for radiation curing*. Prog. Org. Coat., **58** (2007), 146-157
- 91 J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis*. Beilstein. J. Org. Chem, **9** (2013), 1977-2001
- 92 J. Lalevée, M.A. Tehfe, F. Morlet-Savary, B. Graff, X. Allonas, J.P. Fouassier, *Oxygen mediated and wavelength tunable cationic photopolymerization reactions under air and low intensity: A new concept*. Prog. Org. Coat, **70** (2011), 23-31
- 93 S. Chatani, T. Gong, B.A. Earle, M. Pofgorski, C.N. Bowman. *Visible-light Thiol-Michael Addition photopolymerization reactions*. ACS. Macro. Lett., **3** (2014), 315-318
- 94 <http://www.gabepro.com/product/epoxy-curing-agents> (site consulté le 05/08/2015)
- 95 Y.C. Yuan, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, J. Chen, G.C. Yang, X.M. Li, *Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant*. Macromolecules, **41** (2008), 5197-5202
- 96 A. Brändle, A. Khan, *Thiol-epoxy 'click' polymerization: efficient construction of reactive and functional polymers*. Polym. Chem., **3** (2012), 3224
- 97 S. Binder, I. Gadwal, A. Biemann, A. Khan, *Thiol-epoxy polymerization via an AB monomer: Synthetic access to high molecular weight poly( $\beta$ -hydroxythio-ether)s*. J. Polym. Sci: Part A: Poly. Chem., **52** (2014), 2040-2046
- 98 D. Guzman, X. Ramis, X. Fernandez-Francos, A. Serra, *New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol A curing based on thiol-epoxy click reaction*. Eur. Polym. J., **59** (2014), 377-386
- 99 C.M. Seubert, M.E. Nicols. *Epoxy thiol photolatent base clearcoats: curing and formulation*. J. Coat. Technol. Res., **7** (2010), 615-622
- 100 K. Arimitsu, R. Endo. *Application to photoreactive materials of photochemical generation of superbases with high efficiency based on photodecarboxylation reactions*. Chem. Mater, **25** (2013), 4461-4453
- 101 J.A. Carioscia, J.W. Stansbury, C.N. Bowman. *Evaluation and control of Thiol-ene/Thiol-epoxy Hybride networks*. Polymer, **48** (2007), 1526-1532
- 102 C.F. Carlberg, A. Vastesson, Y. Liu, W. van der Wijngaart, M. Johansson, T. Haraldsson, *Functional Off-Stoichiometry Thiol-ene-epoxy Thermosets Featuring*

---

*Temporally Controlled Curing stages via an UV/UV dual cure Process.* J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **52** (2014), 2604-2615

## **Chapitre 2 :**

**Elaboration de revêtements  
à base d'huile de lin  
par chimie thiol-ène sous UV**





## Introduction

La réaction thiol-ène est connue depuis une centaine d'années. En effet, le premier polymère issu de cette réaction a été réalisé en 1926 par réaction thermique d'un allyl mercaptan (2-propène-1-thiol) sur lui-même.<sup>1</sup> Dans les années 1970, des plaques d'impression en relief par le procédé Letterflex ont été préparées à l'aide de cette réaction.<sup>2</sup> Un peu plus tard, Amstrong et al ont développé des revêtements de sol par la réaction thiol-ène photoamorcée.<sup>3</sup> Ces revêtements constituent les premières applications à grande échelle de la polymérisation thiol-ène. Un des produits les plus connus à base de la réaction thiol-ène photoamorcée est le Norland ®, un adhésif pour l'électronique.<sup>4</sup> Mais, à cette époque, le développement des matériaux à l'aide de cette chimie sous UV a été limité par plusieurs facteurs : l'odeur très désagréable et prononcée des thiols, le problème de stockage, le jaunissement lié à la présence de photoamorceur, etc. Parallèlement, le développement de systèmes photoréticulables à base de dérivés acryliques a pris le pas sur ce procédé thiol-ène en raison de son faible coût et de sa mise en œuvre plus facile.

En 2001, Sharpless et al ont introduit le nouveau concept dit de 'Chimie Click'. Selon eux, la Chimie Click qualifie les méthodes simples et rapides permettant de 'clipser' des molécules entre elles par des liaisons de type carbone-X.<sup>5</sup> Ce concept s'est largement étendu depuis à bon nombre de réactions et d'applications. C'est ainsi qu'aujourd'hui, la réaction thiol-ène revient sur le devant de la scène en tant que réaction de type click en raison de sa simplicité, de son rendement élevé et de ses temps de réaction courts.

Depuis 10 ans, les recherches sur la réaction thiol-ène photoamorcée s'orientent vers le développement de nouveaux matériaux ou de nouvelles applications. Cette réaction est ainsi très utilisée pour modifier les propriétés de surface des matériaux par greffage de molécules fonctionnalisées. Par exemple, Li et al ont récemment préparé une surface superhydrophobe et photoactive par polycondensation du trichlorovinylsilane et fonctionnalisation de sa surface par réaction thiol-ène sous UV.<sup>6</sup>

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration de revêtements à base d'huile de lin par la voie thiol-ène amorcée sous UV qui pourrait se substituer au séchage classique de cette huile par oxydation (siccativation). En effet, grâce à son haut degré d'insaturation, l'huile de lin est une des seules huiles à pouvoir être utilisée sous sa forme

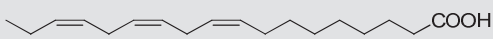
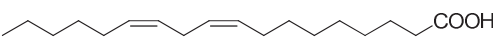
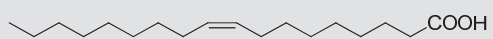
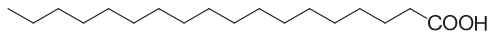
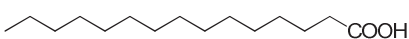
native dans les peintures ou revêtements grâce à sa capacité à réticuler à l'air par auto-oxydation. Ce procédé de séchage est néanmoins très long (plusieurs heures à plusieurs jours) et nécessite souvent l'emploi de catalyseurs métalliques aujourd'hui décriés. Ainsi, après une première partie bibliographique portant sur la réaction thiol-ène photoamorcée, nous présenterons, dans une seconde partie, les réactifs choisis pour élaborer ces revêtements. La troisième partie de ce chapitre aura pour objectif de déterminer les conditions optimales d'obtention de ces revêtements grâce, notamment, à l'étude de l'influence de divers paramètres sur les cinétiques de la réaction thiol-ène photoamorcée par spectrométrie IR-TF. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation physico-chimique des revêtements obtenus.

## I. Choix des réactifs et méthode de suivi de la réaction

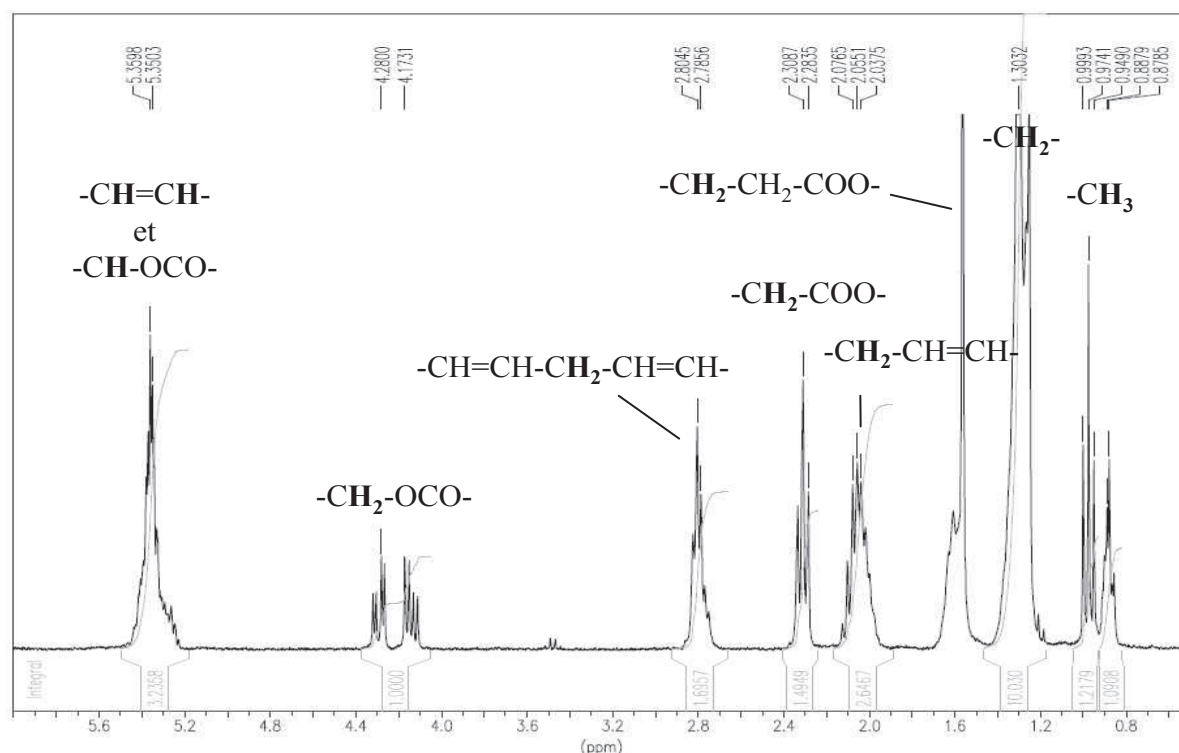
### I.1. Caractérisation des huiles de lin native et standolisées

#### I.1.1. Par RMN $^1H$

L'huile de lin, gracieusement fournie par la société Novance (Compiègne), a été caractérisée par RMN  $^1H$  dans  $CDCl_3$  (figure 1) avec un appareil Bruker 300 MHz (annexe I). L'intégration des signaux permet de déterminer la composition massique en acides gras de l'huile de lin native <sup>7</sup> (tableau 1) et un nombre moyen d'insaturations par molécule de triglycéride égal à 6 (annexe II.1).

Nature de l'acide gras	Formule semi-développée	Proportion massique (%)
Acide linoléique		54
Acide linoléique		6
Acide oléique		27
Acide stéarique		13
Acide palmitique		

**Tableau 1** : Composition chimique de l'huile de lin



**Figure 1 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'huile de lin native

La standolisation de l'huile de lin a été réalisée dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'un balayage d'azote et d'une agitation mécanique. L'huile a été chauffée à 300°C pendant le temps nécessaire pour atteindre le degré de standolisation voulu. Les produits finaux ont également été analysés par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

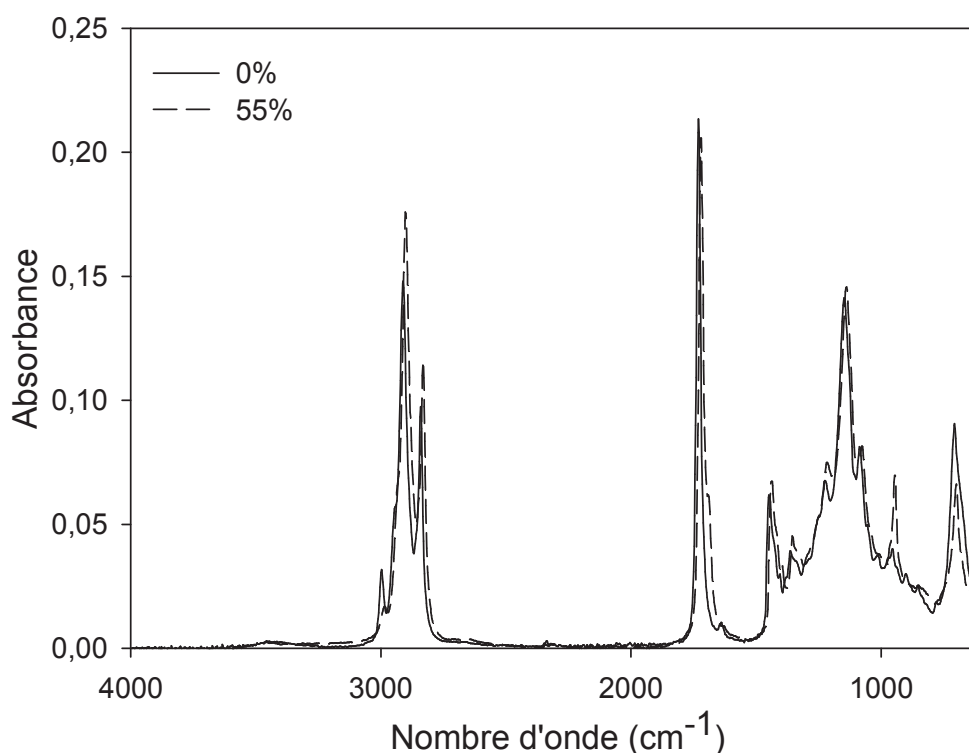
Nous avons choisi de donner une valeur d'intégration égale à 1 au massif correspondant aux quatre protons des deux  $\text{CH}_2$  du glycérol à 4,2 ppm, massif invariant au cours de la réaction et pris comme référence. Ainsi l'intégration pour chaque proton H vaut 0,25. Le calcul de la conversion des doubles liaisons se fait à partir de l'intégration du pic à 5,35 ppm correspondant aux protons éthyléniques  $-\text{CH}=\text{CH}-$  et au proton provenant du glycérol  $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR}')-\text{CH}_2-\text{OR}''$  selon la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{(\text{Intégration du pic } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t_0 - 0,25) - (\text{Intégration du pic } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t - 0,25)}{\text{Intégration du pic } -\text{CH}=\text{CH}- \text{ à } t_0 - 0,25} \times 100$$

Nous avons standolisé l'huile de lin (6 insaturations / molécule) pendant 120 et 250 min, ce qui correspond à des conversions respectives en doubles liaisons de 35% (~4 insaturations résiduelles / molécule) et 55% (~3 insaturations résiduelles / molécule).

### I.1.2. Par spectroscopie IR-TF

Le spectre IR-TF de l'huile de lin native (figure 2) présente un pic d'intensité moyenne et large à  $720\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux bandes de déformation des liaisons C-H des doubles liaisons en configuration *cis* (Z) et des groupements méthyléniques (observé lorsqu'on a un enchaînement de plus de 4  $-\text{CH}_2-$ ). La présence du groupement éthylénique de configuration *cis* (Z) se traduit également par un autre pic de plus faible intensité à  $3010\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'élongation des liaisons C-H. Par contre, le spectre ne montre pas de bande caractéristique de la déformation des liaisons C-H des doubles liaisons en configuration *trans* (E) à  $968\text{ cm}^{-1}$ . L'huile de lin native renferme donc uniquement des molécules de configuration *cis* (Z).

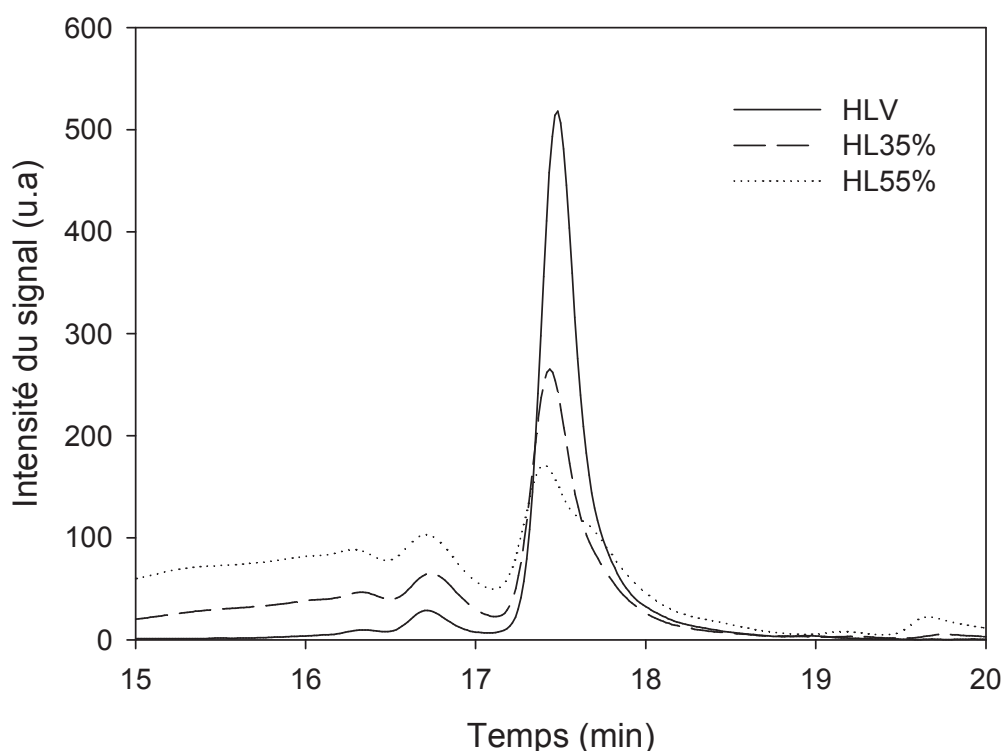


**Figure 2 :** Spectres IR-TF des huiles de lin native et standolisée à 55%

La standolisation se traduit par une diminution des pics à 3010 et 720  $\text{cm}^{-1}$  résultant de la consommation des doubles liaisons. Par ailleurs, on observe également une augmentation de la bande caractéristique des doubles liaisons en configuration *trans* (E) à 968  $\text{cm}^{-1}$ , indiquant un phénomène d'isomérisation *cis/trans*.

### I.1.3. Par chromatographie d'exclusion stérique

La figure 3 présente les chromatogrammes CES (annexe I) réalisés en présence d'un étalon interne (PMMA,  $M_n = 29600$  g/mol, 20% en masse par rapport à l'échantillon analysé) après solubilisation des huiles de lin native et standolisées dans le dichlorométhane et filtration (filtre 0,45  $\mu\text{m}$ ).



**Figure 3 :** Chromatogrammes CES des huiles de lin native et standolisées

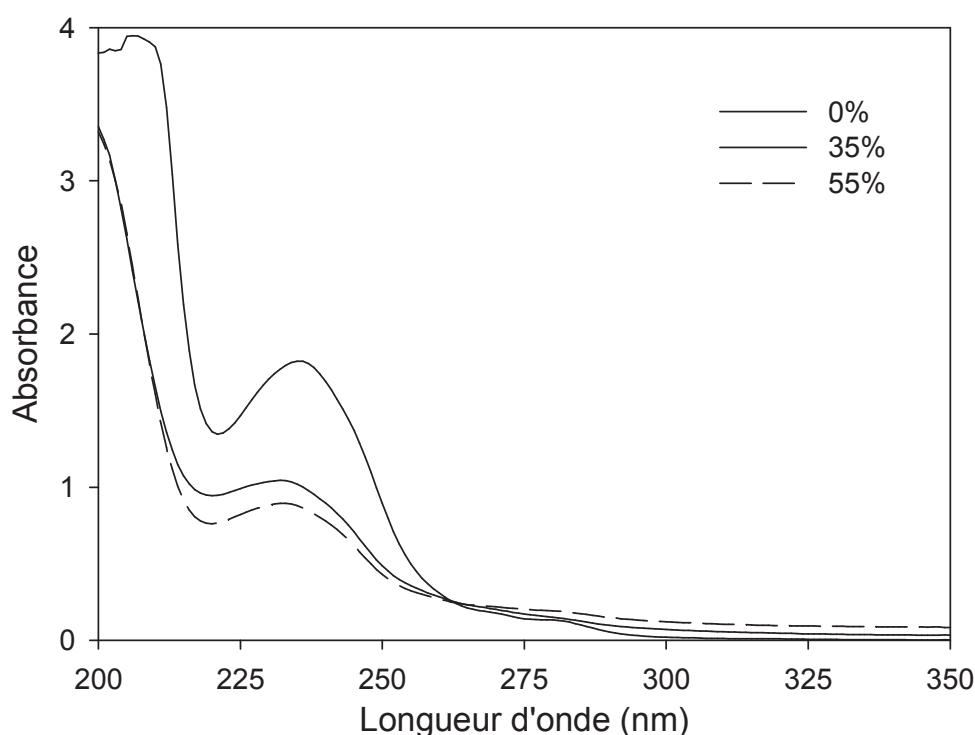
Nous constatons tout d'abord une solubilisation totale des huiles quelle que soit leur degré de standolisation. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'huile de lin native renferme principalement deux espèces à des temps de rétention  $t_r = 17,5$  min ( $M_n = 885$  g/mol éq PMMA) et  $t_r = 16,8$  min ( $M_n = 2200$  g/mol éq PMMA) que l'on peut attribuer,

respectivement, aux triglycérides et à des dimères de triglycérides. Suite à la standolisation, le pic à 17,5 min voit son intensité diminuer tandis que des espèces de plus grandes masses molaires apparaissent, confirmant l'établissement de liaisons intermoléculaires entre les molécules de triglycérides.

#### *I.1.4. Par spectrométrie UV-visible*

La figure 4 présente les spectres d'absorption des huiles de lin native et standolisées réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Varian Cary 100 Scan – annexe I). Les spectres ont été réalisés sur des solutions à 0,4% en masse de produit dans l'acétonitrile.

Nous observons que l'huile de lin absorbe essentiellement entre 200 et 325 nm. Une bande d'absorption intense correspondant à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  associée aux doubles liaisons éthyléniques est particulièrement observée entre 220 et 260 nm. Celle-ci décroît logiquement avec la quantité de doubles liaisons résiduelles lorsque le degré de standolisation de l'huile augmente.



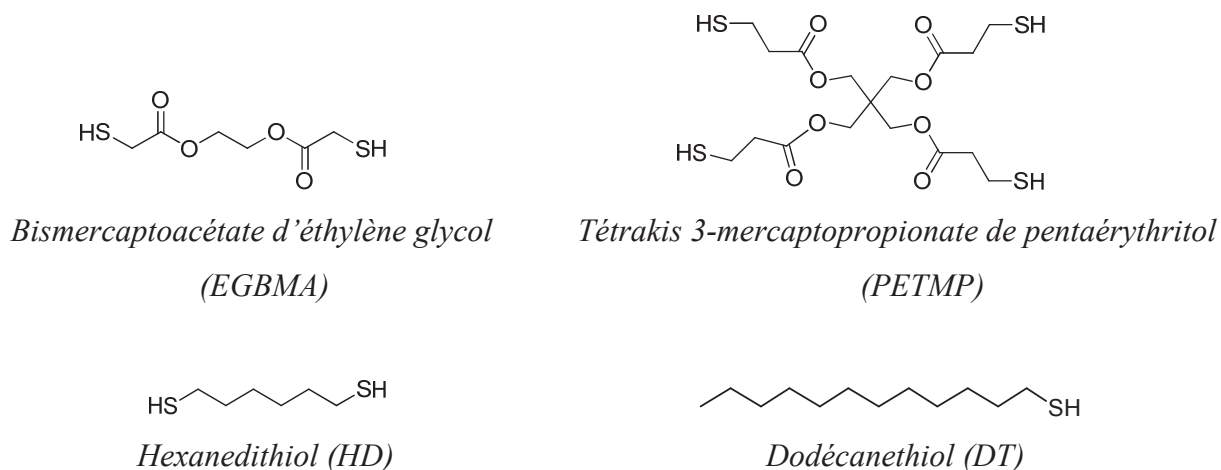
**Figure 4 :** *Spectres UV des huiles de lin native et standolisées à 0,4% en masse dans l'acétonitrile*

## I.2. Autres réactifs

Nous avons choisi quatre molécules renfermant des fonctions thiol (figure 5) :

- deux molécules largement utilisées dans les réactions thiol-ène photoamorcées et connues pour leur grande réactivité :<sup>2</sup> le bismercaptoacétate d'éthylène glycol (EGBMA) et le tétrakis 3-mercaptopropionate de pentaérythritol (PETMP). L'EGBMA et le PETMP sont des produits liquides difficilement miscibles avec l'huile de lin. Le PETMP présente l'avantage d'être plus visqueux que l'EGBMA.

- deux thiols aliphatiques beaucoup moins utilisés en addition thiol-ène mais bien miscibles avec l'huile de lin : l'hexanedithiol (HD) et le dodécane-thiol (DT).



**Figure 5** : Formules chimiques des thiols choisis

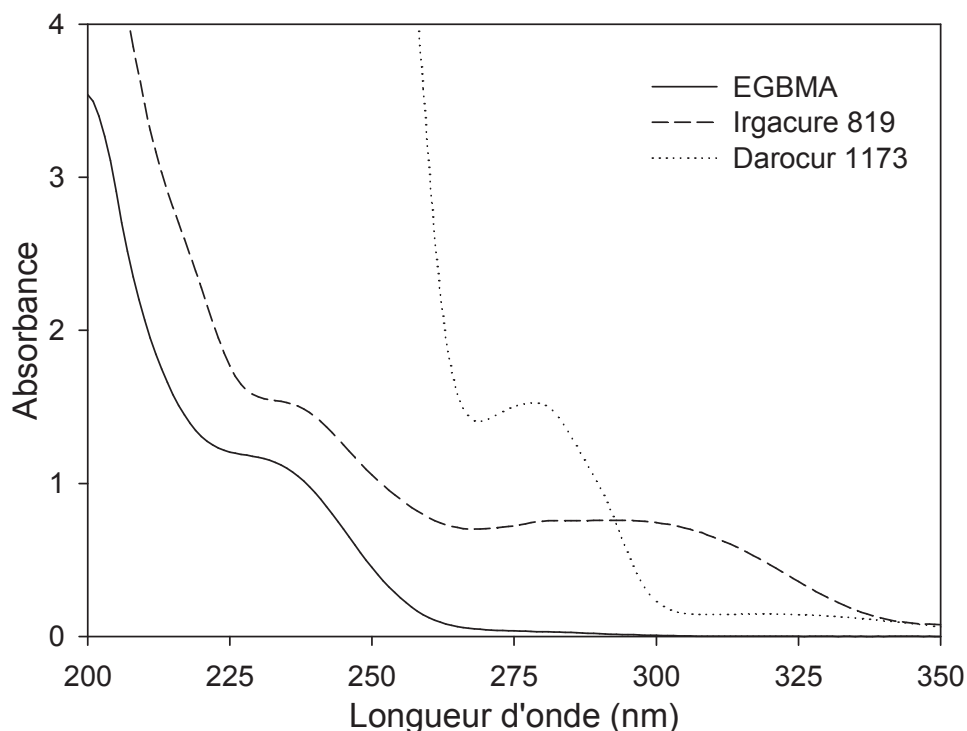
Enfin, nous avons choisi deux photoamorceurs radicalaires de type Norrish I classiquement utilisés en photopolymérisation radicalaire<sup>8</sup> (figure 6) : le Darocur 1173<sup>®</sup> (BASF Resins) qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, et l'Irgacure 819<sup>®</sup> (BASF Resins) qui est une poudre jaune.



**Figure 6** : Formules chimiques des photoamorceurs choisis



Les spectres d'absorption de l'EGBMA et des photoamorceurs en solutions à 0,4% en masse dans l'acétonitrile sont présentés figure 7.

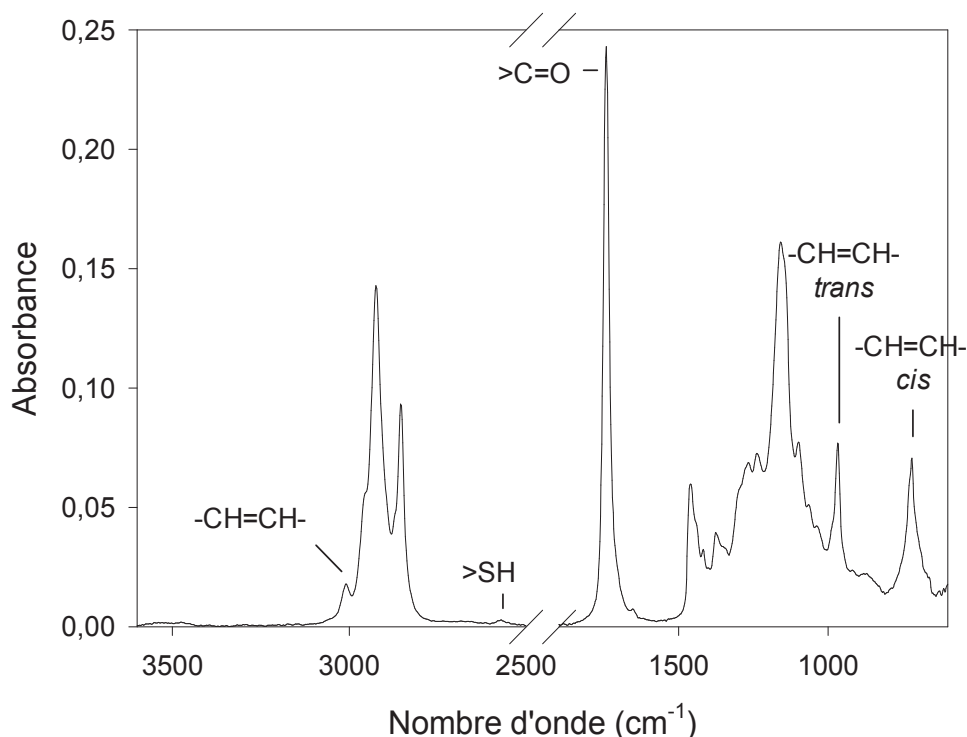


**Figure 7 :** *Spectres UV de l'EGBMA et des photoamorceurs à 0,4% en masse dans l'acétonitrile*

### I.3. Méthode de suivi de la réaction photoamorcée

Les cinétiques de la réaction thiol-ène amorcée sous UV ont été suivies par spectrométrie IR-TF (spectromètre Vertex 70 ® Brüker) en mode ATR à température contrôlée ( $T = 30^{\circ}\text{C}$ ) (annexe I). Les échantillons sont déposés en couche mince sur le cristal ATR et recouverts d'un film de polyéthylène et d'un filtre en quartz afin d'obtenir une épaisseur uniforme. Le rayonnement UV permettant d'amorcer la réaction provient d'une lampe Hg-Xe émettant un rayonnement polychromatique (lampe Hamamatsu LC8).

A titre d'exemple, la figure 8 présente le spectre IR au temps  $t_0$  de l'huile de lin standolisée à 35% et renfermant l'EGBMA en quantité stœchiométrique (en fonctions).



**Figure 8 :** Spectre IR-TF du mélange huile lin standolisée à 35% + EGBMA en quantités stœchiométriques (en fonctions) à  $t_0$

L'absorbance de la fonction thiol à  $2650\text{ cm}^{-1}$  étant très faible, le suivi cinétique de la disparition de cette fonction s'est avéré très difficile. Nous ne présenterons donc dans la suite de ce travail que des courbes de suivi cinétique de consommation des doubles liaisons des triglycérides.

La conversion des doubles liaisons éthyléniques a été déterminée en mesurant la surface du pic correspondant à  $3010\text{ cm}^{-1}$  au cours du temps. Cette surface a été rapportée à celle du pic à  $1640\text{ cm}^{-1}$  pris comme référence. La conversion des doubles liaisons de l'huile peut alors être calculée par la relation :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\frac{(S_c)_0}{(S_r)_0} - \frac{(S_c)_t}{(S_r)_t}}{\frac{(S_c)_0}{(S_r)_0}} \times 100$$

où  $(S_c)_0$  et  $(S_c)_t$  sont, respectivement, les surfaces du pic des doubles liaisons éthyléniques aux temps  $t_0$  et  $t$

$(S_r)_0$  et  $(S_r)_t$  sont les surfaces du pic de référence aux temps  $t_0$  et  $t$ .

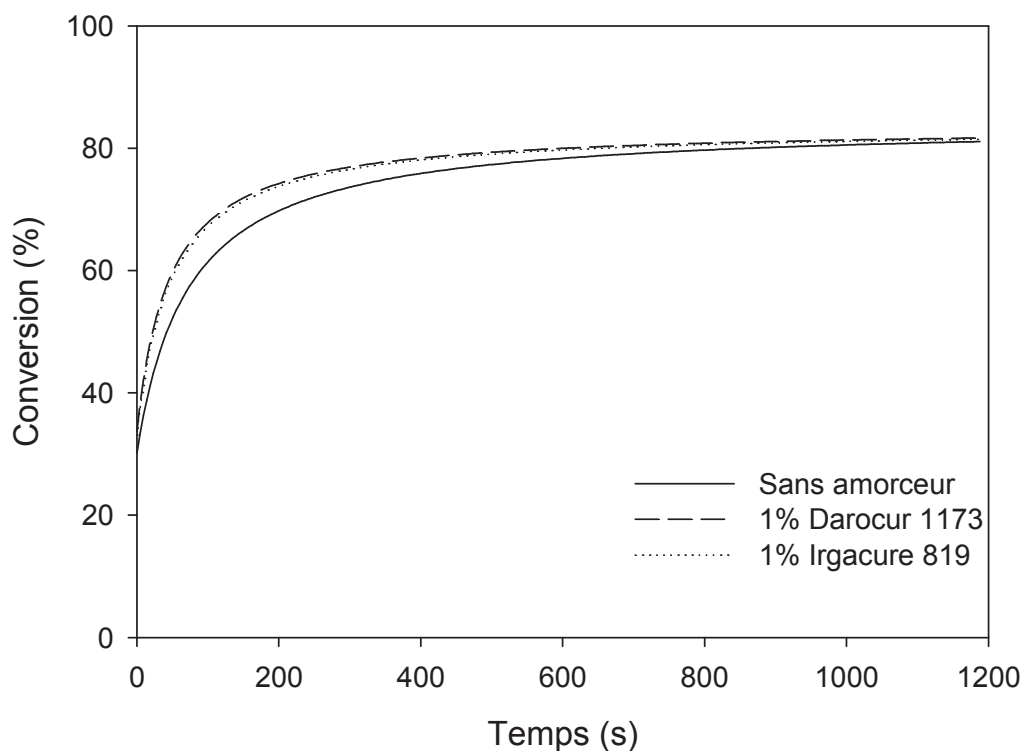
## II. Optimisation des conditions opératoires de la réaction thiol-ène

### II.1. Composition de la formulation

Nous nous sommes tout d'abord intéressées à l'influence des différents composants de la formulation sur la cinétique de la réaction thiol-ène. Pour ce faire, les expériences ont toutes été réalisées avec un rayonnement polychromatique dont l'intensité mesurée à 365 nm est égale à 120 mW/cm<sup>2</sup>.

#### II.1.1. Influence du photoamorceur

La cinétique de conversion sous UV des doubles liaisons de l'huile de lin standolisée à 35% en présence d'EGBMA a tout d'abord été étudiée en présence de 1% en masse des différents photoamorceurs (figure 9). Le thiol a été introduit dans le mélange en quantité stœchiométrique en fonctions, c'est-à-dire 1 équivalent de fonction thiol par rapport à 1 équivalent de fonction éthylénique présente dans l'huile de lin.

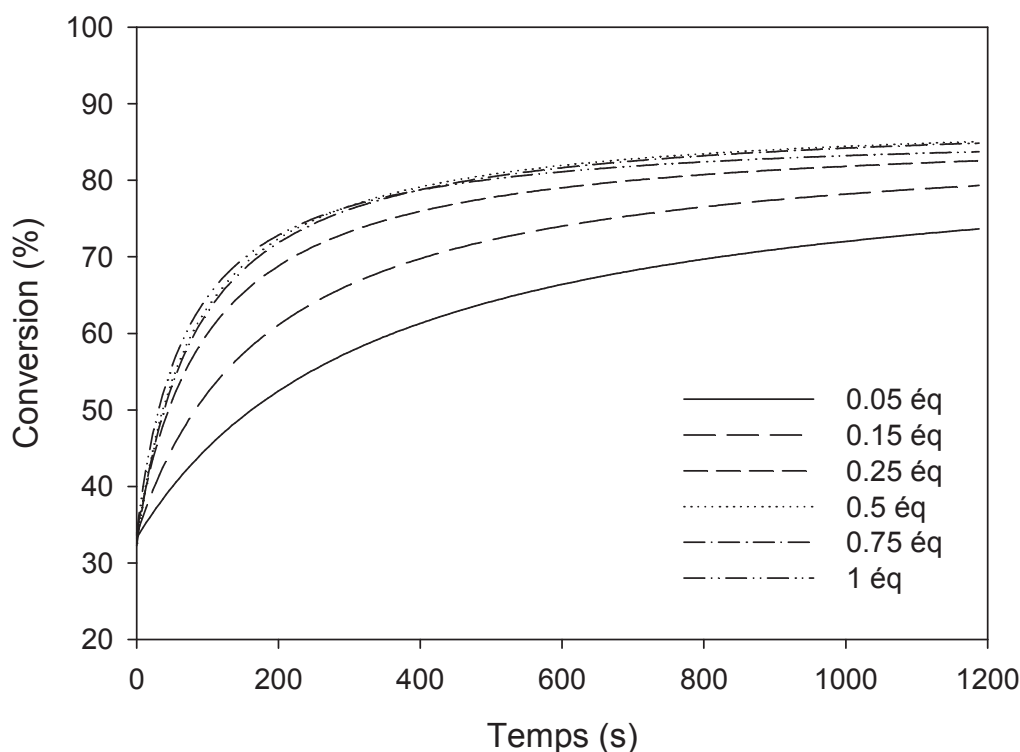


**Figure 9** : Influence de la présence ou non de photoamorceur sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile standolisée à 35% en présence d'EGBMA

Nous observons que la cinétique de disparition des doubles liaisons de l'huile de lin est la même quel que soit le photoamorceur utilisé et légèrement plus lente en absence de photoamorceur. Au bout de 20 min d'irradiation, on aboutit à une conversion de 80% dans les 3 cas. Par ailleurs, la consommation du groupement thiol semble suivre la même cinétique et est quantitative dans les 3 cas. La génération des radicaux thiyl semble donc pouvoir se faire en l'absence d'amorceur sans que la vitesse de la réaction thiol-ène soit modifiée de façon considérable. Nous avons donc décidé de travailler par la suite sans photoamorceur.

### *II.1.2. Influence de la quantité et de la nature du thiol*

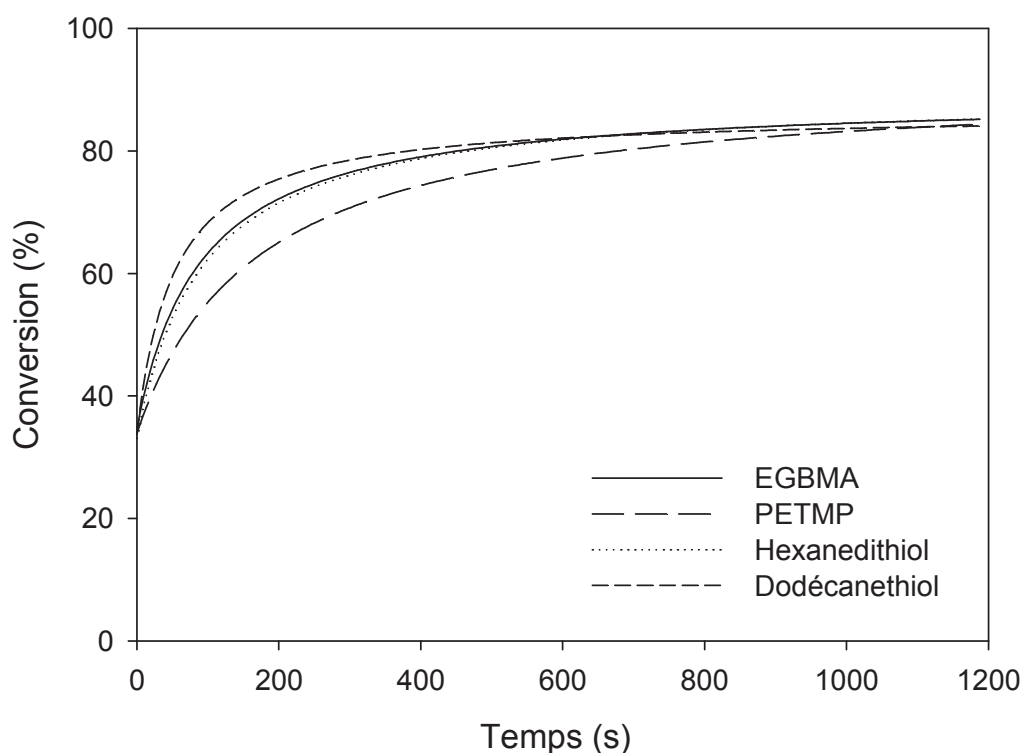
Nous avons fait varier la quantité de thiol introduite dans le mélange réactionnel de 0,05 à 1 équivalent de groupement thiol par rapport au groupement éthylénique. La figure 10 montre l'évolution de la conversion en double liaison en fonction du temps.



**Figure 10 :** *Influence de la quantité d'EGBMA (en équivalent SH) sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile standolisée à 35%*

Nous observons logiquement que la disparition des doubles liaisons éthyléniques est d'autant plus rapide que la quantité de thiol introduite dans le milieu est importante. Au-delà de 0,5 équivalent d'EGBMA introduit dans le mélange réactionnel par rapport aux fonctions éthyléniques, la conversion des doubles liaisons semble être identique. On constate alors, que contrairement à ce qui a été montré dans la littérature, un faible rapport molaire thiol/ène (0,5 équivalent par rapport aux fonctions éthyléniques) est suffisant pour obtenir une conversion maximale en doubles liaisons. Les mêmes résultats ont été observés avec les huiles de lin native et standolisée à 55% (annexe II.2.).

La figure 11 présente, pour comparaison, les cinétiques de conversion des doubles liaisons de l'huile standolisée à 35% en présence de thiols de différentes natures et fonctionnalités introduits à hauteur de 0,5 équivalent SH par rapport aux doubles liaisons de l'huile.



**Figure 11 :** *Influence de la nature du thiol sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile de lin standolisée à 35%*

Contrairement à ce qui est observé dans la littérature,<sup>2</sup> la cinétique de réaction avec le PETMP est plus lente qu'avec l'EGBMA. Ceci peut s'expliquer par la plus faible miscibilité

dans l'huile du PETMP comparé à l'EGBMA. On peut toutefois remarquer que cela n'a pas d'impact sur la conversion finale des doubles liaisons. En ce qui concerne les thiols aliphatiques parfaitement miscibles à l'huile, la cinétique de réaction de l'hexanedithiol est deux fois moins rapide que celle du dodécane-thiol qui peut jouer un rôle de plastifiant.

Les analyses IR réalisées précédemment ont donc montré qu'un rapport thiol/ène de 0,5 est suffisant pour obtenir une cinétique de réaction maximale et que la consommation des fonctions thiol est totale. Cela pourrait donc indiquer que chaque radical thyl formé n'est pas simplement impliqué dans une réaction d'addition mais, qu'après amorçage et formation du radical thioéther, celui-ci est capable de propager la réaction aux autres doubles liaisons.

Afin de vérifier cette hypothèse, les huiles de lin native et standolisées ont été irradiées pendant 20 min en présence de 0,5 équivalent SH de dodécane-thiol. A noter que, pour des questions pratiques de récupération de la matière à analyser, les échantillons ont été irradiés sans protection par un film de polyéthylène.

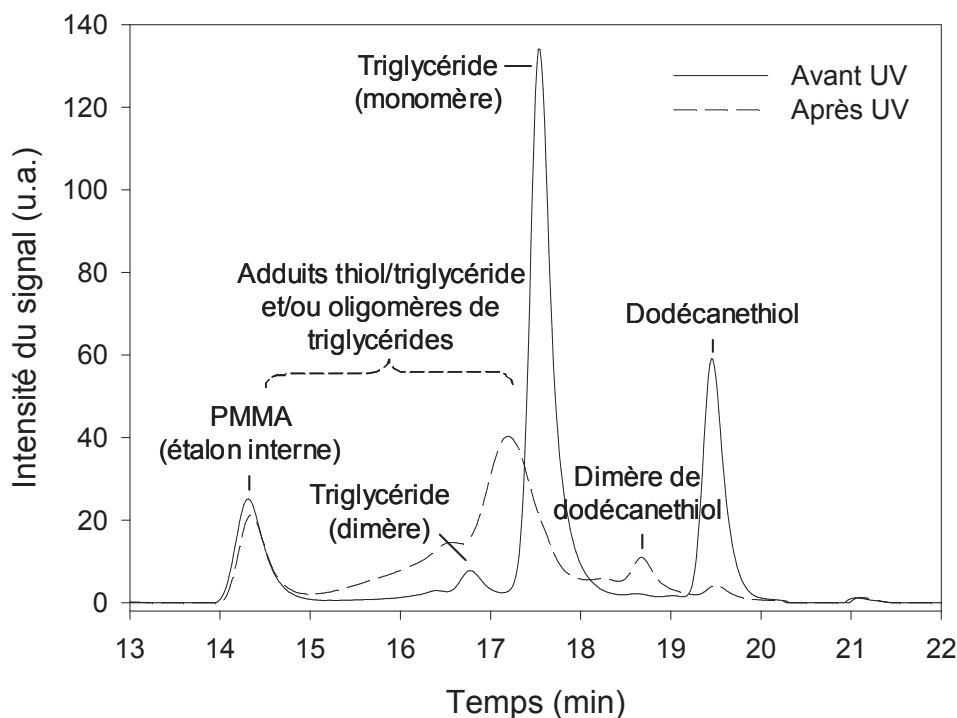
Le dodécane-thiol étant un monothiol aliphatique bien miscible avec l'huile, si la réaction thiol-ène se traduit par une simple addition du thiol sur les doubles liaisons, le produit obtenu après irradiation doit être soluble dans le dichlorométhane. Les échantillons avant et après irradiation ont été analysés par CES en présence d'un étalon interne (PMMA,  $M_n = 29600$  g/mol, 20% par rapport à la masse d'échantillon analysé) après filtration (filtre  $0,45 \mu\text{m}$ ). Le tableau 2 présente le pourcentage de fraction soluble calculé à partir des intégrations des signaux avant et après irradiation puis filtration.

	Fraction soluble avant irradiation (%)	Fraction soluble après irradiation (%)
Huile de lin native	100	95
Huile de lin standolisée à 35%	100	57
Huile de lin standolisée à 55%	100	54

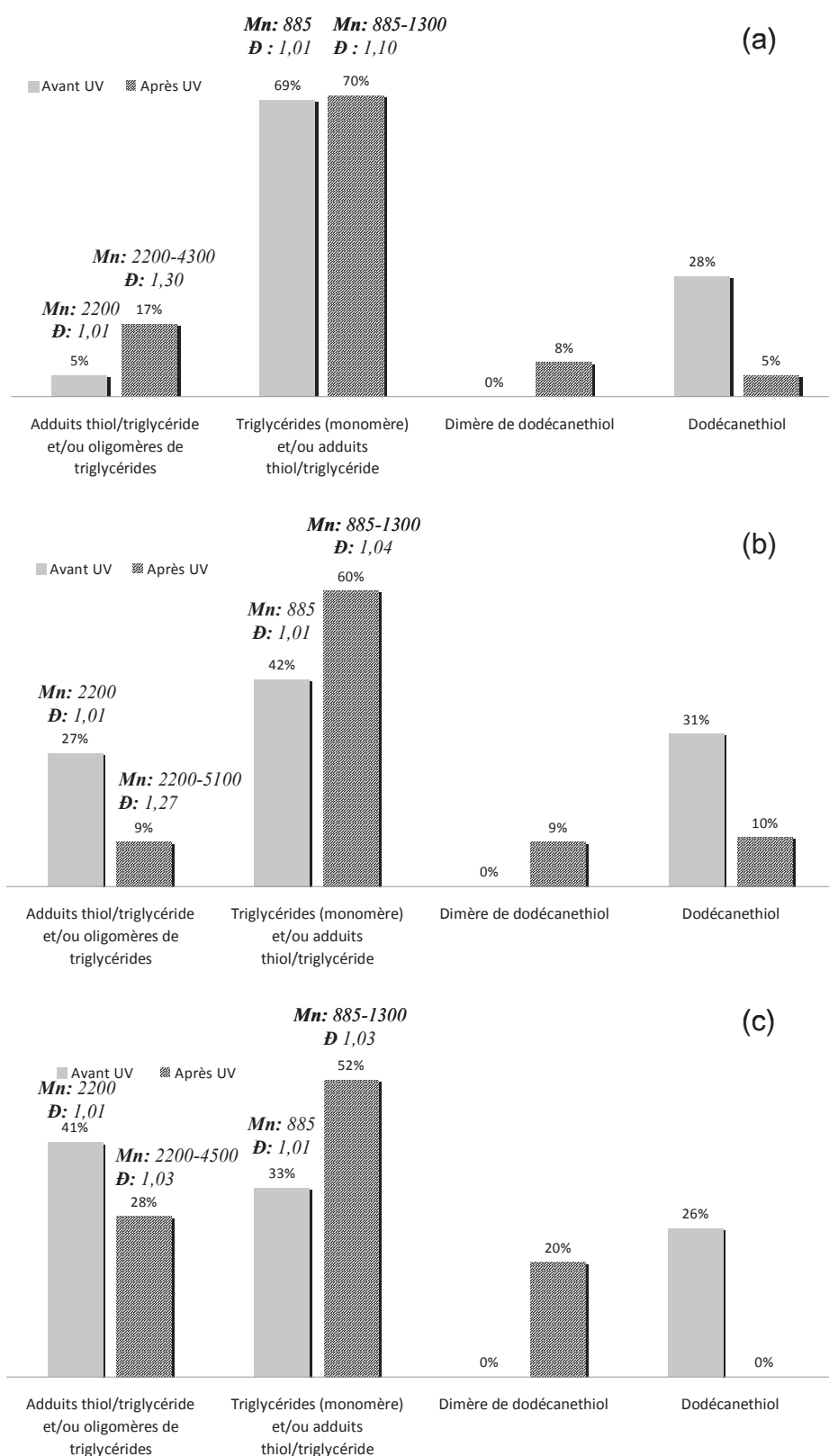
**Tableau 2 :** *Fraction soluble avant et après irradiation des différentes huiles en présence de 0,5 équivalent de dodécane-thiol*

Les résultats montrent que, quelle que soit l'huile utilisée, une fraction de l'échantillon devient insoluble après irradiation. Cette fraction insoluble est d'autant plus importante que l'huile est standolisée.

Les figures 12 et 13 ainsi que le tableau 3 (et les tableaux en annexe II.3.) montrent les produits détectés et leurs proportions relatives dans la fraction solubilisée.



**Figure 12 :** *Chromatogrammes de l'échantillon huile de lin native + 0,5 équivalent de dodécane-thiol avant et après 20 min d'irradiation*



**Figure 13 :** Composition (%) des fractions solubles des différents échantillons + 0,5 équivalent SH de dodécane thiol avant et après irradiation : (a) huile de lin native, (b) huile de lin standstillée à 35% et (c) huile de lin standstillée à 50%



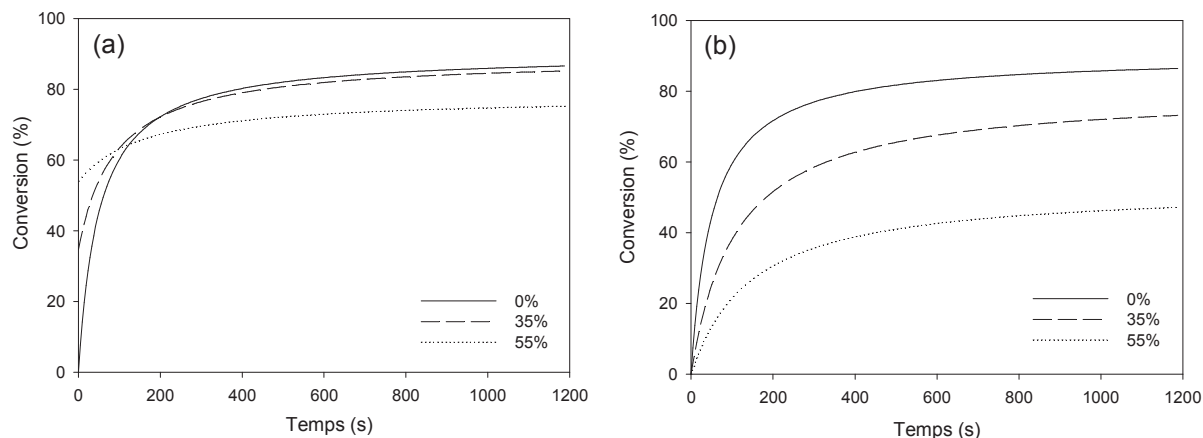
Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	13,5	19,7	1,04	PMMA (étalon)
16,3-16,8	2200-4300	--	14,1	1,30	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		3,7	--	1,01	
17,2-17,5	885-1300	--	56,4	1,10	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		59,9	--	1,01	
18,6	275	--	6,2	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	22,9	3,6	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 3 :** Résultats de l'analyse en CES du mélange huile de lin native + 0,5 équivalent de dodécane-thiol avant et après irradiation

L'irradiation du mélange réactionnel huile + thiol se traduit tout d'abord par une dimérisation du thiol ( $t_r = 18,6$  min). Nous remarquons également l'apparition d'espèces de masse molaire et d'indice de polydispersité plus élevés. Dans le cas où l'augmentation de masse molaire est faible (peu ou pas de variation de  $t_r$ ), les produits obtenus résultent vraisemblablement de l'addition d'une ou plusieurs molécules de dodécane-thiol sur les triglycérides (monomère ou dimères). Dans le cas où l'augmentation de masse molaire est importante (forte variation de  $t_r$ ), les produits correspondant ne peuvent pas uniquement être des adduits thiol/triglycéride mais doivent également résulter de l'établissement de liaisons covalentes entre triglycérides, conduisant à des oligomères de type dimère, trimère ... Le thiol étant monofonctionnel, ces liaisons entre triglycérides pourraient s'expliquer par une propagation de la réaction thiol-ène aux doubles liaisons des triglycérides. Cet aspect sera étudié de façon plus approfondie dans le chapitre suivant.

### II.1.3. Influence du degré de standolisation de l'huile

La figure 14 représente la conversion des doubles liaisons de l'huile en fonction du temps et du degré de standolisation de l'huile en présence de 0,5 équivalent de thiol par rapport aux doubles liaisons de l'huile.



**Figure 14 :** Influence du degré de standolisation sur la cinétique de conversion (a) réelle et (b) relative des doubles liaisons de l'huile de lin en présence de 0,5 équivalent SH d'EGBMA

Nous remarquons que la cinétique de la réaction photoamorcée est d'autant plus rapide que l'huile est moins standolisée. Cela s'explique logiquement par une plus grande teneur en insaturations et une plus faible viscosité du milieu réactionnel. On peut également noter que la conversion finale est sensiblement la même (environ 85%) pour les huiles native et standolisée à 35%. En revanche, elle est limitée à 75% dans le cas de l'huile standolisée à 55% vraisemblablement en raison de la plus faible mobilité des espèces réactives. Les mêmes résultats ont été obtenus quelle que soit la nature du thiol.

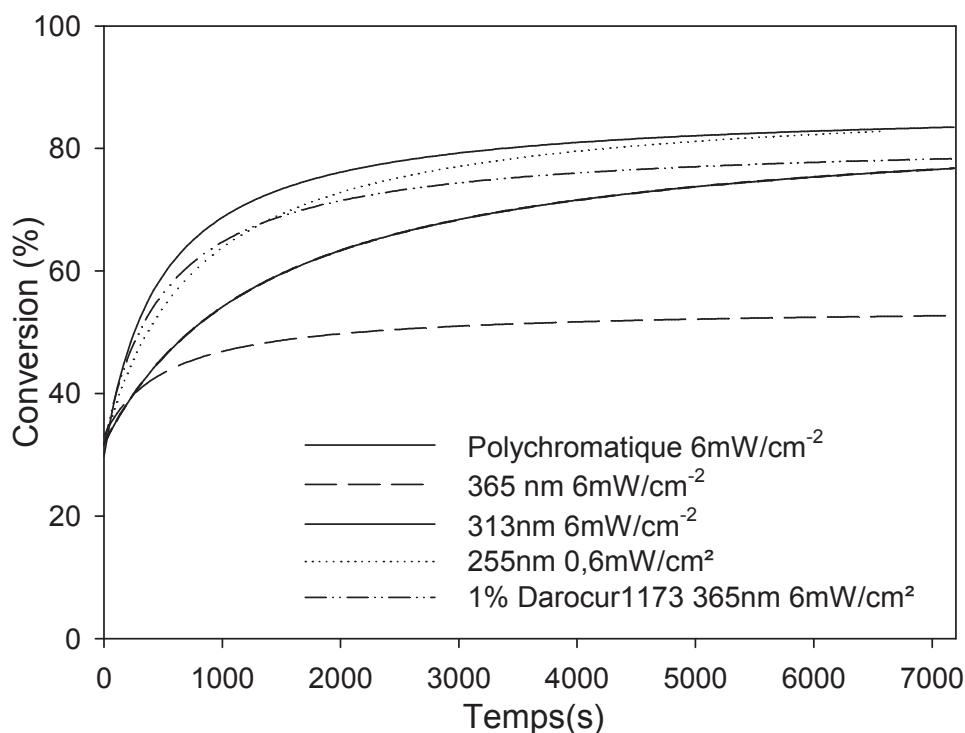
## II.2. Influence des conditions d'irradiation

Nous avons cette fois fixé le système réactionnel étudié (huile de lin standolisée à 35% + 0,5 équivalent SH d'EGBMA) pour nous intéresser aux conditions d'irradiation.

### II.2.1. Influence de la nature du rayonnement

Nous avons tout d'abord fait varier la nature du rayonnement reçu par le mélange réactionnel. Pour ce faire, différents filtres interférentiels (365, 313 et 254 nm) ont été installés sur la lampe Hg-Xe afin d'obtenir un rayonnement monochromatique. Une même valeur d'intensité du rayonnement de 6 mW/cm<sup>2</sup> a été choisie sauf pour le rayonnement monochromatique à 254 nm. En effet, le filtre interférentiel à 254 nm ne laissant passer

qu'une très faible fraction du rayonnement polychromatique, une intensité maximale de seulement  $0,6 \text{ mW/cm}^2$  a pu être obtenue. Les cinétiques de conversion en doubles liaisons de l'huile obtenues sous rayonnement monochromatique ont été comparées avec celles obtenues sous rayonnement polychromatique (figure 15).



**Figure 15 :** Influence de la nature du rayonnement sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile de lin standolisée à 35% en présence de 0,5 équivalent SH d'EGBMA

A intensité de rayonnement monochromatique identique, nous pouvons observer que la cinétique de la réaction augmente avec la diminution de la longueur d'onde. Il est intéressant de noter également qu'à 365 nm, après 2 h d'irradiation, le gain de conversion en doubles liaisons n'est que de 20% alors qu'il s'élève à 45% en présence de 1% en masse de Darocur 1173<sup>®</sup>. Un autre point à remarquer est que, à 255 nm, la cinétique est identique à celle obtenue sous rayonnement polychromatique alors que l'intensité de la lumière est au moins 10 fois plus faible.

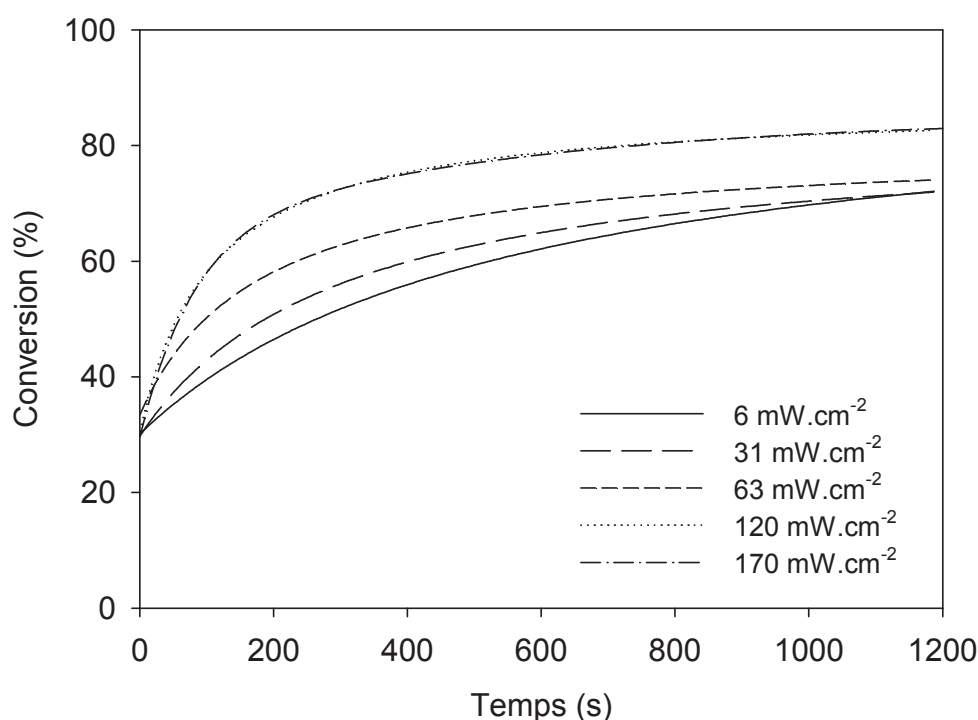
Ces résultats sont à rapprocher des spectres d'absorption UV des réactifs présentés figures 10 et 13 et des travaux de Bowman et al.<sup>9</sup> L'étape d'amorçage dépendant de la cinétique de formation des radicaux thyl, d'une part, et les huiles et l'EGBMA présentant une

forte absorption du rayonnement en-dessous de 275 nm, d'autre part, la formation de ces radicaux thyl, et par suite, la cinétique de la réaction thiol-ène, sont d'autant plus rapides que la longueur d'onde du rayonnement est basse. A 365 nm, le milieu réactionnel absorbant faiblement le rayonnement, c'est le photoamorceur qui joue alors ce rôle et amorce la formation des radicaux thyl.

Par conséquent, lors de l'amorçage de la réaction sous lumière polychromatique, ce sont les UV-B et C (de 100 à 315 nm) qui sont les plus efficaces. L'utilisation des UV-A (315-400 nm) nécessite l'emploi d'un photoamorceur.

### II.2.2. Influence de l'intensité du rayonnement UV

La figure 16 montre l'influence de l'intensité du rayonnement UV sur l'évolution de la conversion en double liaison de l'huile en fonction du temps. L'intensité du rayonnement UV polychromatique varie de 6 à 170 mW/cm<sup>2</sup> (mesurée à 365 nm).

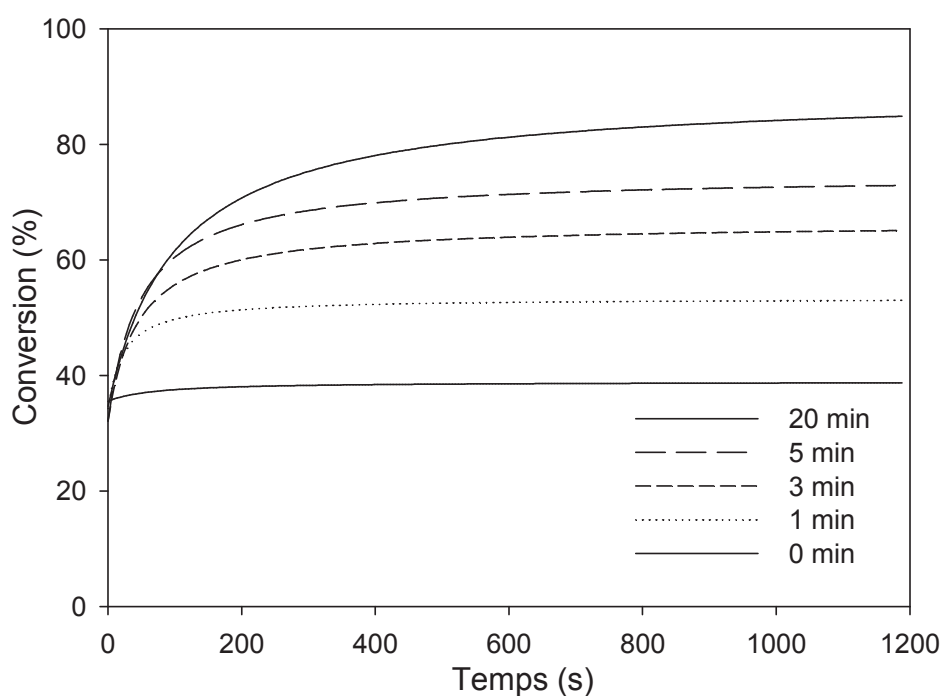


**Figure 16 :** Influence de l'intensité du rayonnement polychromatique sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile de lin standolisée à 35% en présence de 0,5 équivalent SH d'EGBMA

La cinétique de photopolymérisation augmente logiquement avec l'intensité du rayonnement. Elle semble être la même au-delà de  $120 \text{ mW/cm}^2$  à  $365 \text{ nm}$ . On peut penser qu'on a atteint la saturation en radicaux formés. Aussi, nous avons décidé de travailler ensuite à  $120 \text{ mW/cm}^2$ .

### II.2.3. Influence du temps d'irradiation

Ayant remarqué une tendance du milieu réactionnel à réagir dans le temps même en l'absence de rayonnement UV, nous nous sommes intéressés à l'effet du temps d'exposition aux UV sur la cinétique de la réaction thiol-ène. Nous avons ainsi fait varier le temps d'irradiation entre 0 et 20 min (figure 17).



**Figure 17 :** Influence du temps d'irradiation sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile de lin standolisée à 35% en présence de 0,5 équivalent SH d'EGBMA

En l'absence de rayonnement UV, nous n'observons pas de réaction notable durant les 20 min d'analyse. En revanche, dès que le mélange est exposé au rayonnement UV, une réaction rapide est observée mais s'arrête dès lors que le rayonnement est coupé. Une irradiation continue est donc nécessaire pour atteindre une cinétique optimale.

#### *II.2.4. Conclusion*

Les conditions opératoires optimales pour la réaction thiol-ène photoamorcée à 30°C sont de travailler sans photoamorceur, avec 0,5 équivalent de fonction thiol par rapport aux fonctions ène et avec un rayonnement polychromatique d'intensité égale à 120 mW/cm<sup>2</sup> à 365 nm.

La nature du thiol n'a pas d'influence notable sur les cinétiques de réaction, et ce malgré les différences de miscibilité avec les huiles. En revanche, une augmentation de la viscosité du milieu (cas des huiles standolisées) se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction et de la conversion finale en doubles liaisons à fort degré de standolisation. Quelle que soit la formulation étudiée, des doubles liaisons résiduelles restent présentes dans le milieu.

En ce qui concerne la nature de la réaction mise en jeu, la consommation élevée des doubles liaisons compte tenu de l'utilisation de thiol en défaut laisse penser que l'addition thiol-ène n'est pas la seule réaction à se produire. Il est important de mentionner ici que les spectres IR réalisés dans cette étude montrent tous l'apparition, en cours de réaction, d'une large bande d'absorption aux alentours de 3500 cm<sup>-1</sup>, bande caractéristique de groupements de type –OH. Deux autres réactions pourraient donc s'ajouter à l'addition thiol-ène et expliquer les résultats observés :

- une propagation de la réaction radicalaire
- une oxydation des doubles liaisons.

Ces réactions et la validation ou non de ces hypothèses feront l'objet d'une étude approfondie qui sera présentée dans le chapitre suivant.

### **III. Caractérisation des revêtements obtenus**

Les formulations ont été appliquées sur plaque de verre et métallique (inox) à l'aide d'une barre filetée permettant d'obtenir une épaisseur finale de l'ordre de 10-20 µm (tableau 4).

Thiol	Huile de lin	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )
Hexanedithiol	Native	$31,8 \pm 2,8$
	Standolisée à 35%	$15,8 \pm 1,6$
	Standolisée à 55%	$14,8 \pm 1,1$
EGBMA	Native	$13,8 \pm 2,1$
	Standolisée à 35%	$27,0 \pm 3,0$
	Standolisée à 55%	$20,0 \pm 2,0$
PETMP	Native	$9,0 \pm 1,8$
	Standolisée à 35%	$16,2 \pm 1,0$
	Standolisée à 55%	$10,8 \pm 1,5$

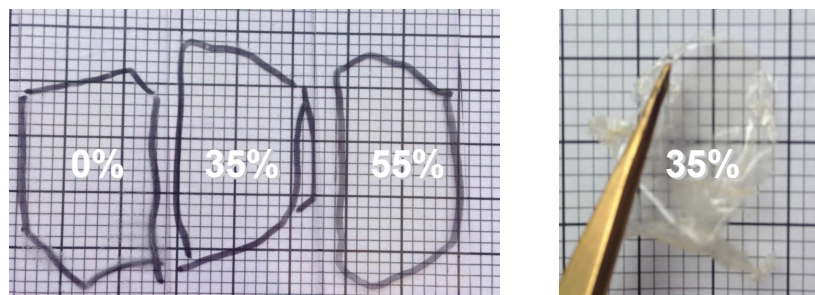
**Tableau 4** : Epaisseur des films préparés sur support métallique

L'irradiation des films obtenus a été réalisée dans les conditions précédemment définies (20 min d'irradiation à température ambiante sous rayonnement polychromatique d'intensité  $I_0 = 120 \text{ mW/cm}^2$  à 365 nm) et sous air (pas de film de polyéthylène). Les propriétés des revêtements obtenus ont ensuite été caractérisées et comparées à celles de revêtements obtenus par simple oxydation à l'air et sans catalyseur (siccation) des huiles native et standolisées. A noter qu'aucun film n'a pu être obtenu avec le dodécane-thiol.

### III.1. Aspect visuel

Une simple observation à l'œil nu permet de voir que les revêtements n'auront pas les mêmes propriétés physicochimiques selon leur composition.

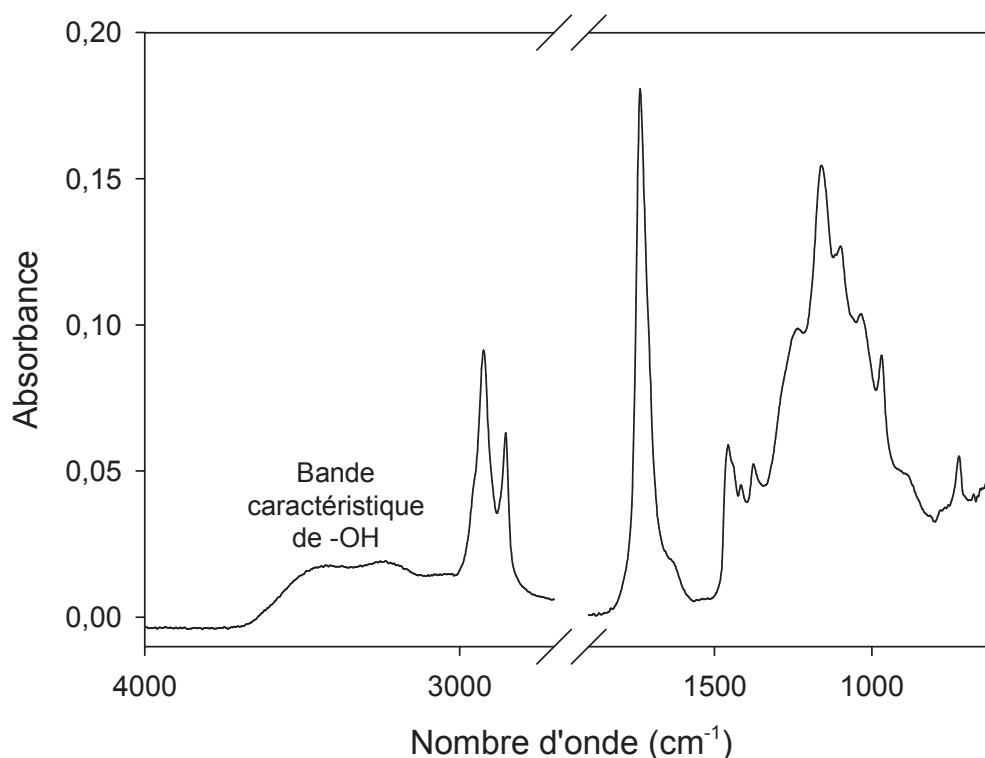
Les revêtements obtenus avec l'hexanedithiol (figure 18) sont transparents et présentent une couleur différente en fonction du degré de standolisation. Plus l'huile est standolisée, plus leur couleur est foncée. En revanche, les revêtements obtenus avec l'EGBMA et le PETMP sont plus opaques.



**Figure 18** : Films préparés à partir des huiles de lin native et standolisées irradiées en présence de 0,5 équivalent d'hexanedithiol après 1 mois de stockage à l'air

Les films obtenus après irradiation sont tous flexibles, ne présentent aucune odeur de thiol et sont légèrement collants. Cet aspect collant disparaît complètement après quelques mois de stockage à l'air. Les films siccativés restent en revanche toujours collants, même 1 an après leur élaboration.

### III.2. Spectre IR-TF



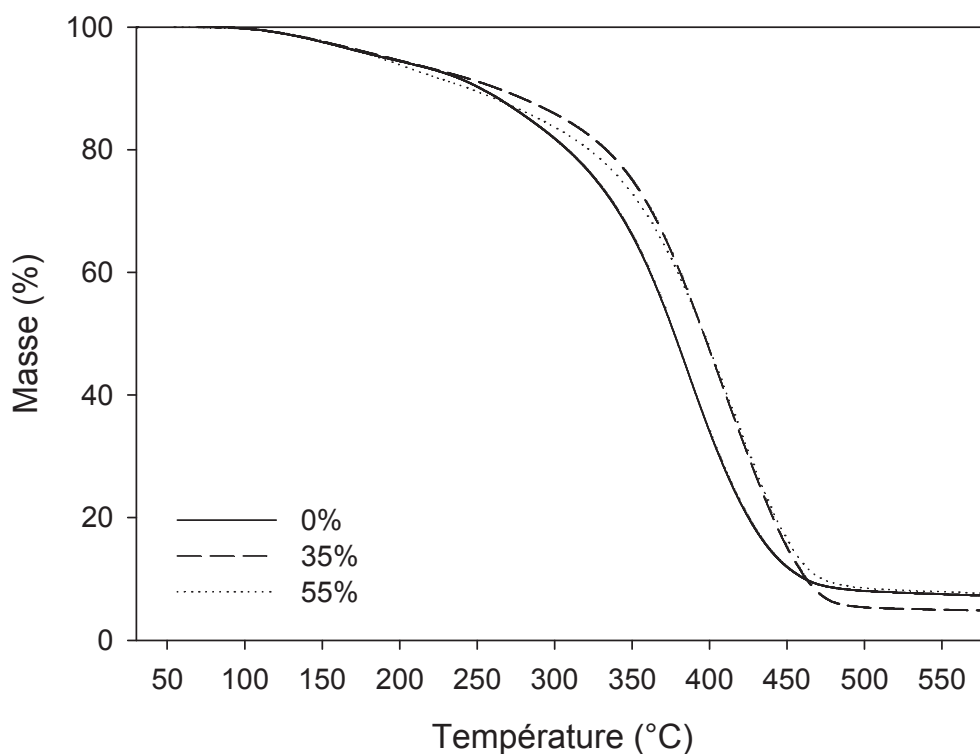
**Figure 19** : Spectre IR du film à base d'huile de lin standolisée à 35% et renfermant 0,5 équivalent d'EGBMA après 20 min d'irradiation polychromatique



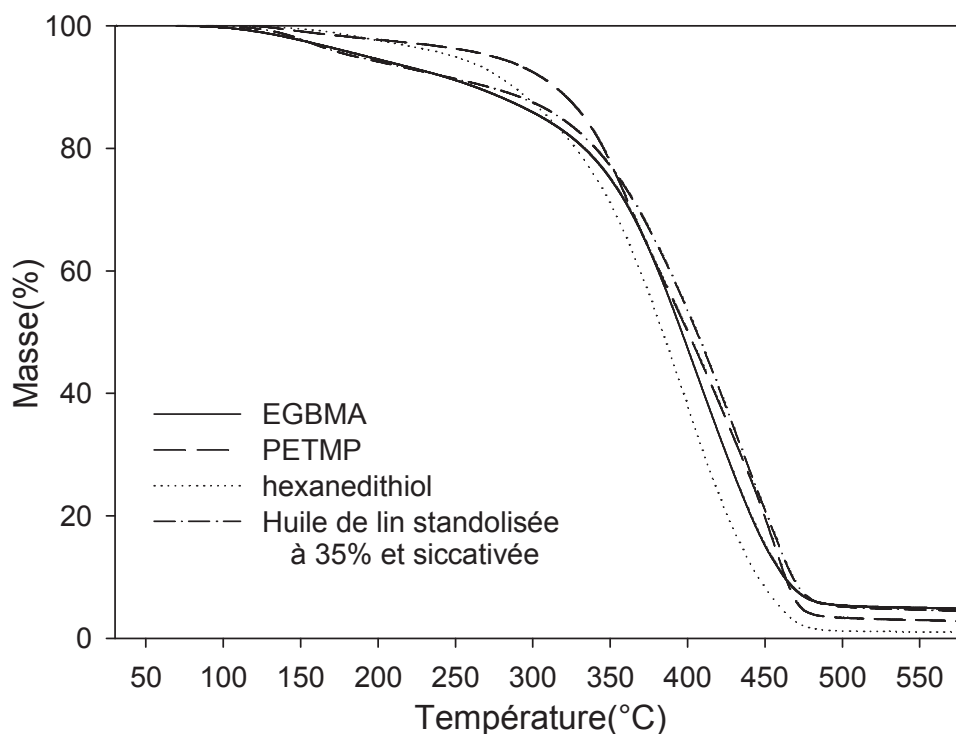
L'analyse par spectrométrie IR-TF des films obtenus juste après irradiation montre la disparition complète du pic des doubles liaisons *cis* à  $3010\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition d'une bande de forte intensité aux alentours de  $3500\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la formation de groupements hydroxyle (figure 19).

### III.3. Propriétés thermiques

Les films ont été analysés par TGA et DSC (annexe I) sous atmosphère inerte à une vitesse de montée en température de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les résultats des analyses TGA sont présentés figures 20 et 21 (tableaux en annexe II.4.) tandis que les résultats des analyses DSC sont présentés dans le tableau 5.



**Figure 20** : Courbes de dégradation thermique des films obtenus à partir des huiles de lin native et standolisées et de 0,5 équivalent SH d'EGBMA



**Figure 21** : *Courbes de dégradation thermique des films obtenus à partir d'huile de lin standolisée à 35% et siccativee ou réticulée en présence de 0,5 équivalent SH de différents thiols*

On peut tout d'abord remarquer que la standolisation n'affecte pas ou peu le début de la dégradation thermique des films. La perte de masse principale se fait au-delà de 250°C et conduit à une dégradation complète des films selon des courbes d'évolution très proches. La nature du thiol modifie, quant à elle, la vitesse de perte de masse entre 100 et 350°C sans toutefois engendrer un changement considérable de l'allure des courbes de dégradation à haute température.

Par ailleurs, les films à base de thiol présentent des températures de transition vitreuse assez basses, les valeurs les plus basses étant obtenues avec l'hexanedithiol (le plus miscible). Ces valeurs sont sensiblement du même ordre de grandeur que celles des films siccativés qui présentent néanmoins deux  $T_g$  distinctes. La voie thiol-ène permet donc d'avoir des revêtements plus homogènes. Enfin, on peut noter que l'oxydation des films dans le temps renforce la réticulation des films.

Thiol	Huile de lin	Tg (°C)		
		Après 5 mois	Après 12 mois	Après 15 mois
Hexanedithiol	Native	Non détectée	-23	-15
	Standolisée à 35%	Non détectée	-23	-17
	Standolisée à 55%	-40	-20	-14
EGBMA	Native	-16	-12	-6
	Standolisée à 35%	-15	-9	-9
	Standolisée à 55%	-17	-12	n.d
PETMP	Native	-20	-16	-8
	Standolisée à 35%	-28	-16	-7
	Standolisée à 55%	-20	-15	-16
Aucun	Native	n.d.	-24 / 0	-24/0
	Standolisée à 35%	n.d.	-27 / -6	-23/3
	Standolisée à 55%	n.d.	-25 / 0	-23/0

**Tableau 5** : Résultats des analyses DSC des films obtenus

### III.4. Dureté pendulaire des matériaux

La dureté König des revêtements obtenus par voie thiol-ène a été mesurée à l'aide d'un appareil de mesure de dureté pendulaire (annexe I) 1 mois et 6 mois après leur irradiation. Celle des revêtements obtenus par siccation a été mesurée après 1 an à l'air. Les valeurs données dans le tableau 6 représentent une moyenne de 5 mesures.

Thiol	Huile de lin	Dureté König (s.)	
		Après 1 mois	Après 6 mois
Hexanedithiol	Native	40 ± 3	42 ± 2
	Standolisée à 35%	34 ± 3	39 ± 3
	Standolisée à 55%	27 ± 1	27 ± 2
EGBMA	Native	22 ± 1	26 ± 2
	Standolisée à 35%	25 ± 2	28 ± 1
	Standolisée à 55%	24 ± 2	25 ± 1
PETMP	Native	22 ± 1	26 ± 2
	Standolisée à 35%	25 ± 2	28 ± 1
	Standolisée à 55%	24 ± 2	24 ± 1
Aucun (après 1 an de siccation)	Native	16 ± 1	
	Standolisée à 35%	23 ± 2	
	Standolisée à 55%	25 ± 1	

**Tableau 6** : Dureté König des films obtenus

On peut tout d'abord constater que les résultats obtenus avec l'hexanedithiol se distinguent des autres. En effet, les films présentent, tout d'abord, une dureté globalement plus élevée qui peut à nouveau s'expliquer par la meilleure miscibilité du thiol dans l'huile, conduisant à des films plus homogènes. Ensuite, on peut observer une diminution de la dureté lorsque le degré de standolisation augmente. Ceci est à mettre en relation avec le fait que la quantité de thiol incorporée dans le film diminue lorsque le degré de standolisation augmente.

On peut également relever l'effet bénéfique du stockage à l'air qui se traduit par une légère augmentation de la dureté dans le temps. Ce résultat peut s'expliquer par une oxydation des films dans le temps (confirmée par analyse IR-TF) qui est d'autant plus marquée que le degré de standolisation est faible.

Enfin, les films résultant de la réaction thiol-ène présentent tous une dureté supérieure ou égale à celle des films obtenus par siccation.

### III.5. Propriétés de surface

Les propriétés de surface des matériaux ont été déterminées par mesure d'angle de contact avec trois solvants (eau, glycérol, diiodométhane) de tensions superficielles connues. Les échantillons ont été analysés en utilisant un goniomètre Digidrop ASE de la société GBX (annexe I). Chaque mesure a été réalisée 5 fois, la moyenne étant retenue.

En appliquant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes, nous avons calculé les énergies de surface et la polarité des revêtements élaborés. Dans ce modèle, l'énergie de surface est séparée en composante polaire ( $\gamma^p_s$ ) et composante dispersive ( $\gamma^d_s$ ). L'énergie de surface totale ( $\gamma_s$ ) est la somme de ces composantes tandis que la polarité est le pourcentage que représente la composante polaire par rapport à la somme de ces composantes ( $\gamma_s$ ). Les résultats sont présentés dans les tableaux 7 et 8.

Dans un premier temps, nous remarquons que la polarité de l'ensemble des films siccativés est relativement faible (de 2 à 25% environ), c'est-à-dire que ces revêtements sont apolaires. On peut également observer une diminution de la polarité des films obtenus par oxydation avec le temps de siccation. La polarité la plus faible est, dans la majorité des cas, obtenue pour les films à base d'huile de lin standolisée à 35%.

Pour ce qui est des films obtenus sous UV, les polarités mesurées sont du même ordre de grandeur, voire globalement un peu plus faibles (de 3 à 20% environ). On ne relève pas de tendance significative quant à l'influence du degré de standolisation et de la nature du thiol.

Degré de standolisation de l'huile	Siccativaton	Angle de contact (°)			Composante polaire $\gamma^p_s$ (mN/m)	Composante dispersive $\gamma^d_s$ (mN/m)	Energie de surface $\gamma_s$ (mN/m)	Polarité (%)
		Eau	Diiodo-méthane	Glycérol				
0%	Aucun	48,1 ± 2,4	4,3 ± 1,2	53,1 ± 0,9	13,4 ± 1,1	43,9 ± 0,2	57,2 ± 1,2	23,4 ± 0,7
35%		57,2 ± 2,3	7,2 ± 1,3	67,0 ± 2,3	8,9 ± 1,0	41,9 ± 0,3	50,7 ± 1,2	17,6 ± 1,3
55%		51,9 ± 0,8	7,2 ± 0,8	62,5 ± 2,8	11,3 ± 0,5	42,0 ± 0,9	53,2 ± 1,3	21,2 ± 0,4
0%	1 mois à l'air	84,5 ± 1,8	13,7 ± 1,8	82,7 ± 1,4	6,1 ± 0,2	43,8 ± 0,9	49,9 ± 0,4	12,2 ± 0,3
35%		64,5 ± 0,9	3,3 ± 0,7	74,3 ± 1,5	1,9 ± 0,4	42,6 ± 0,3	44,6 ± 0,8	4,3 ± 0,7
55%		74,9 ± 3,4	12,0 ± 1,2	79,9 ± 2,1	2,5 ± 0,3	41,8 ± 0,1	44,3 ± 0,7	5,6 ± 0,6
0%	6 mois à l'air	80,4 ± 3,6	5,2 ± 0,3	77,9 ± 2,1	6,7 ± 0,3	40,6 ± 3,2	47,3 ± 1,8	14,1 ± 0,1
35%		84,9 ± 1,5	6,4 ± 1,3	82,2 ± 1,5	1,1 ± 0,2	43,5 ± 0,7	44,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1
55%		83,6 ± 2,2	6,0 ± 0,4	79,2 ± 2,5	0,8 ± 0,2	45,1 ± 0,1	45,9 ± 0,4	1,7 ± 0,4

**Tableau 7** : Propriétés de surface des revêtements obtenus par oxydation à l'air (siccativaton) des huiles de lin native et standolisées

Degré de standolisation de l'huile	Thiol	Angle de contact (°)			Composante polaire $\gamma^p_s$ (mN/m)	Composante dispersive $\gamma^d_s$ (mN/m)	Energie de surface $\gamma_s$ (mN/m)	Polarité (%)
		Eau	Diiodo-méthane	Glycérol				
0%		64,7 ± 1,4 (61,4 ± 2,1)	9,6 ± 1,5 (4,1 ± 0,3)	65,8 ± 1,4 (75,2 ± 3,6)	6,1 ± 0,5 (6,7 ± 0,6)	43,8 ± 0,2 (40,6 ± 0,3)	49,9 ± 0,7 (47,3 ± 0,7)	12,2 ± 1,1 14,1 ± 0,9
35%	Hexanedithiol	64,0 ± 1,5 (73,0 ± 1,5)	10,2 ± 2,5 (4,5 ± 1,3)	67,0 ± 1,5 (76,8 ± 1,5)	4,2 ± 0,4 (3,0 ± 0,3)	36,4 ± 0,4 (43,0 ± 0,4)	40,6 ± 0,7 (46,0 ± 0,5)	10,3 ± 0,8 (6,5 ± 0,7)
55%		74,7 ± 3,3 (70,0 ± 2,5)	11,6 ± 1,3 (4,2 ± 0,4)	74,3 ± 2,2 (70,0 ± 2,5)	2,7 ± 0,4 (4,1 ± 0,6)	43,5 ± 0,1 (44,3 ± 0,1)	46,2 ± 0,9 (48,4 ± 1,1)	5,8 ± 0,7 (8,5 ± 0,8)
0%		52,5 ± 1,8 (82,7 ± 1,8)	4,4 ± 1,4 (6,1 ± 1,4)	61,4 ± 1,6 (79,8 ± 1,8)	10,1 ± 0,7 (0,9 ± 0,2)	41,5 ± 1,8 (44,7 ± 0,5)	51,6 ± 0,5 (45,6 ± 0,7)	19,6 ± 0,3 (2,0 ± 0,3)
35%	EGBMA	79,1 ± 1,8 (80,4 ± 2,0)	6,0 ± 0,7 (7,2 ± 0,7)	80,2 ± 2,3 (80,4 ± 1,5)	1,6 ± 0,5 (1,2 ± 0,3)	42,3 ± 0,8 (43,8 ± 0,1)	43,9 ± 0,3 (45,0 ± 1,6)	3,6 ± 0,9 (2,7 ± 0,6)
55%		71,8 ± 2,9 (63,4 ± 2,4)	7,4 ± 1,4 (11,0 ± 2,0)	73,6 ± 1,2 (80,1 ± 1,1)	3,4 ± 0,6 (7,8 ± 1,0)	43,5 ± 0,2 (33,8 ± 0,7)	46,9 ± 0,6 (41,6 ± 0,8)	7,6 ± 0,8 (18,7 ± 2,0)
0%		70,1 ± 3,1 (77,8 ± 0,7)	5,8 ± 0,4 (4,8 ± 0,5)	73,3 ± 0,6 (78,4 ± 2,3)	3,9 ± 0,7 (1,8 ± 0,2)	43,3 ± 0,5 (43,8 ± 0,5)	47,2 ± 0,3 (45,6 ± 0,7)	8,2 ± 1,4 (4,0 ± 0,3)
35%	PETMP	64,5 ± 2,0 (81,3 ± 2,4)	3,3 ± 0,6 (5,4 ± 0,7)	74,3 ± 2,1 (78,8 ± 2,6)	5,7 ± 0,6 (1,1 ± 0,4)	41,7 ± 0,1 (44,7 ± 1,4)	47,4 ± 0,6 (45,8 ± 0,3)	12,0 ± 1,3 (2,4 ± 0,8)
55%		67,1 ± 3,4 (68,5 ± 1,3)	3,1 ± 0,7 (5,3 ± 0,4)	71,0 ± 2,1 (75,3 ± 2,8)	4,9 ± 0,8 (7,9 ± 0,6)	43,4 ± 0,1 (39,9 ± 0,2)	48,3 ± 0,9 (47,8 ± 0,4)	10,1 ± 1,4 (16,6 ± 1,0)

**Tableau 8** : Propriétés de surface des revêtements obtenus après irradiation à l'air des huiles de lin native et standolisées  
(les valeurs entre parenthèses ont été mesurées 1 an après l'irradiation des films)

### III.6. Extractibles

L'extraction a été réalisée par immersion des revêtements dans le dichlorométhane pendant 24h. Les films ont ensuite été récupérés, séchés et pesés tandis que le solvant contenant les éventuels extractibles a été analysé par CES (dans le dichlorométhane en présence de 10 ou 20% en masse d'un étalon de PMMA de masse molaire  $M_n = 69500$  g/mol) et RMN  $^1\text{H}$  (dans  $\text{CDCl}_3$ ). L'étude a été réalisée sur deux revêtements choisis pour leurs meilleures propriétés de dureté, soit ceux à base d'huile de lin native et 0,5 équivalent SH d'hexanedithiol, d'une part, et d'huile de lin standolisée à 35% et 0,5 équivalent SH d'EGBMA, d'autre part, juste après les 20 min d'irradiation, 1 mois et 1 an après leur irradiation.

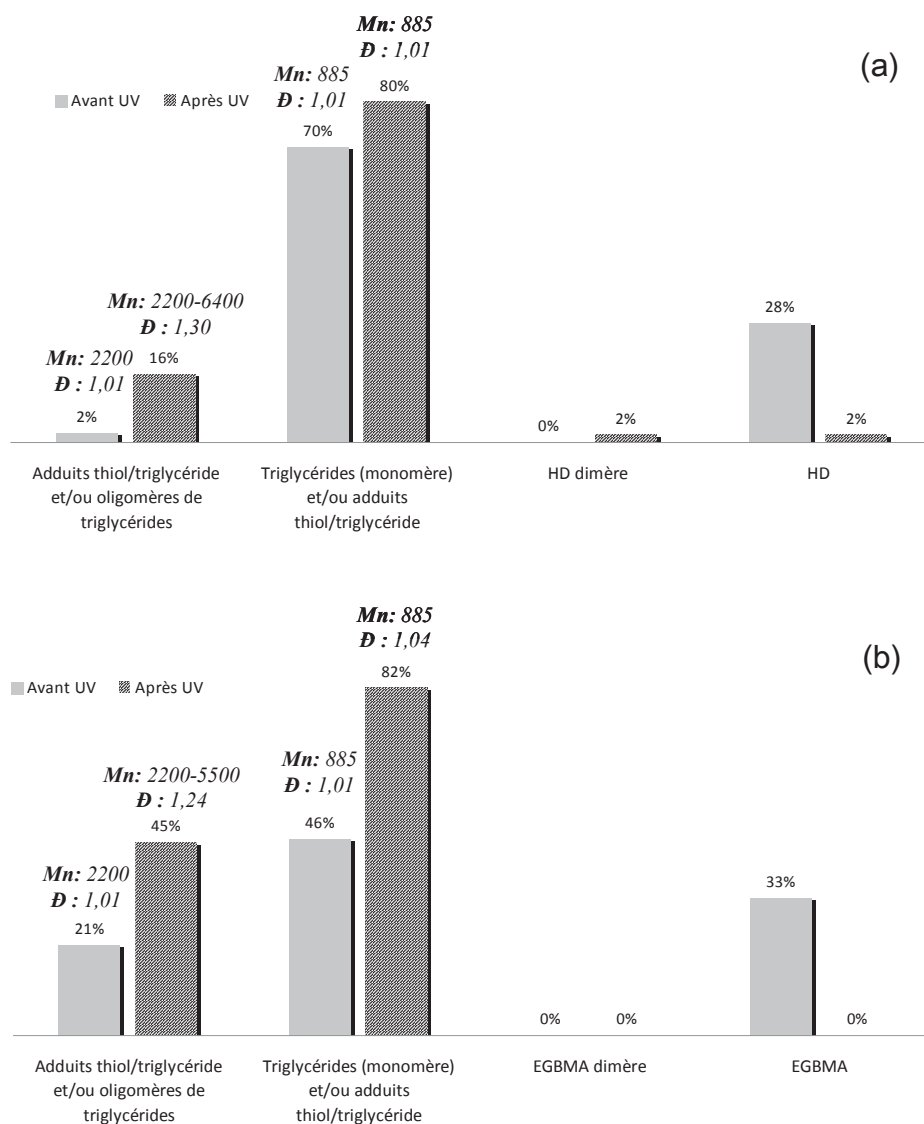
Fraction soluble (%)	Huile de lin native + 0,5 éq SH d'hexanedithiol	Huile de lin standolisée à 35% + 0,5 éq SH d'EGBMA
<b>Avant irradiation</b>	100	100
<b>Après 20 min d'irradiation</b>	63	35
<b>Après 1 mois à l'air</b>	15	25
<b>Après 1 an à l'air</b>	5	15

**Tableau 9** : Pourcentage de fraction soluble avant et après irradiation

Le tableau 9 montre une diminution de la fraction soluble extraite des films au cours de leur vieillissement dans le temps, montrant que la réticulation se poursuit après leur élaboration sous UV. Cette fraction soluble semble toutefois plus importante juste après irradiation dans le cas de l'hexanedithiol mais diminue fortement à l'exposition des films à l'air, allant jusqu'à devenir inférieure à celle déterminée sur les films à base d'EGBMA.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la composition de ces fractions solubles dans le cas des films obtenus juste après irradiation, ceux-ci présentant la fraction soluble la plus importante. La figure 22 (tableau en annexe II.5.) présente les résultats obtenus.





**Figure 22 :** Composition (%) de la fraction soluble de l'échantillon huile de lin native + 0,5 équivalent SH (a) d'hexanedithiol et (b) d'EGBMA avant et après 20 min d'irradiation polychromatique

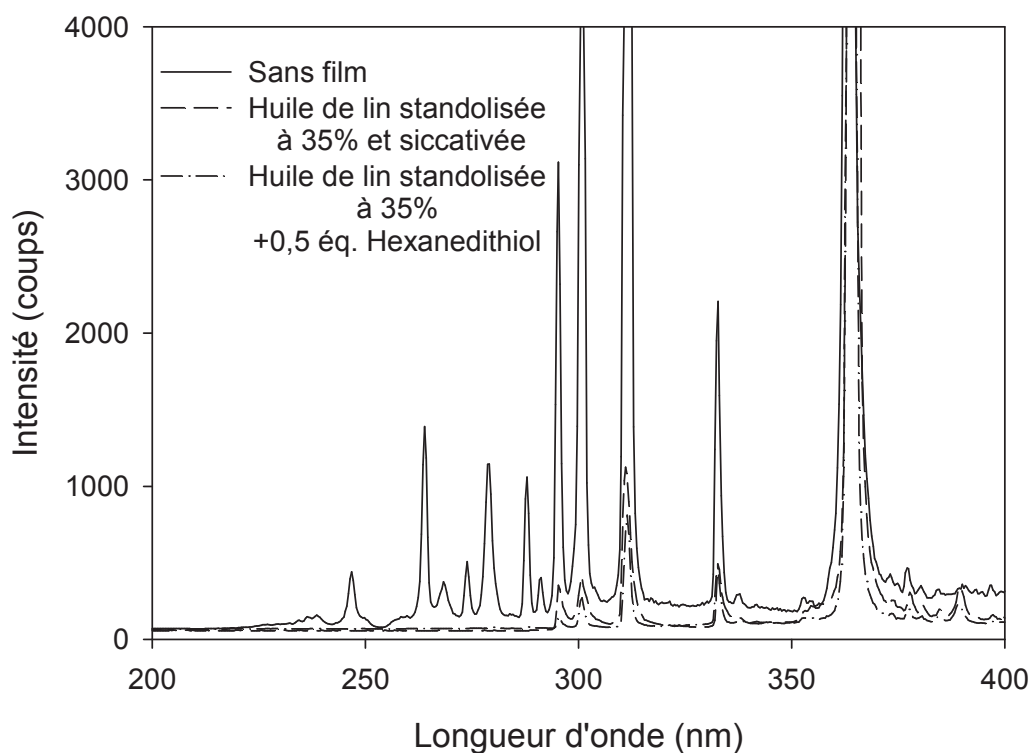
Les résultats d'extraction confirment l'absence de thiol résiduel ou de disulfure dans les films. Les seuls extractibles détectés sont majoritairement des molécules de triglycérides (peut-être les moins insaturés) et des adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides de faible masse molaire.

L'analyse RMN  $^1\text{H}$  des fractions solubles montre qu'il reste encore environ 30% de doubles liaisons résiduelles 1 mois après la préparation du film. Après 1 an sous air, la fraction soluble ne renferme quasiment plus de molécules insaturées. Aucune fonction thiol

libre n'a été détectée dans ces fractions solubles. Ces résultats confirment la participation bénéfique de l'air à la réticulation des molécules de triglycérides.

### III.7. Absorption UV

Afin de caractériser la capacité des films à absorber les UV, nous avons mesuré la transmission des films obtenus 1 an après leur formation et déposés sur un support en quartz lorsqu'ils sont exposés au rayonnement polychromatique provenant d'une lampe à vapeur de mercure (Oriol) à l'aide d'un spectromètre USB2000 Ocean Optics. Des courbes représentant le nombre de coups enregistrés en fonction de la longueur d'onde ont alors été obtenues. La figure 23 présente, à titre d'exemple, les mesures effectuées sur des films à base d'huile de lin standolisée à 35% siccative ou obtenus par voie thiol-ène sous UV et après 1 an de stockage à l'air.



**Figure 23** : Intensité transmise par les films préparés à partir d'huile de lin standolisée à 35% en fonction de la longueur du rayonnement UV

Même si les résultats ne sont pas directement comparables entre eux en raison d'épaisseurs de film différentes, ils montrent néanmoins très clairement la forte capacité de ces films à absorber les UV-B et C ( $< 300$  nm).

Thiol	Huile de lin	Transmission (%)
Hexanedithiol	Native	12
	Standolisée à 35%	5
	Standolisée à 55%	2
EGBMA	Native	11
	Standolisée à 35%	4
	Standolisée à 55%	n.d.
PETMP	Native	15
	Standolisée à 35%	6
	Standolisée à 55%	3
Aucun (après 1 an de siccation)	Native	n.d.
	Standolisée à 35%	10
	Standolisée à 55%	9

**Tableau 10** : Transmission des UV-B et C par les revêtements

Le tableau 10 présente les pourcentages de rayonnement transmis par les films obtenus par intégration des spectres d'émission entre 200 et 320 nm et comparaison au spectre de référence (quartz). Nous constatons que l'ensemble des revêtements obtenus ne laisse pas passer plus de 15% des UV-B et C, ce qui correspond à un facteur de protection comparable à celui des crèmes solaires.

## Conclusion

Nous avons donc réussi à élaborer des films à partir d'huile de lin par chimie thiol-ène amorcée sous UV. Le procédé, simple (pas de modification chimique préalable de l'huile, travail à température ambiante sans photoamorceur en présence d'un rayonnement

polychromatique d'intensité  $I_0 = 120 \text{ mW/cm}^2$  mesuré à 365 nm avec 0,5 équivalent de fonction thiol par double liaison) et rapide (20 min) permet d'obtenir des revêtements de 10 à 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur majoritairement constitués de matière première d'origine végétale, et présentant des propriétés physico-chimiques équivalentes ou supérieures à celles des films obtenus par siccation de l'huile de lin sur plusieurs mois. Les meilleures propriétés sont obtenues pour le revêtement renfermant 85% (en masse) d'huile standolisée à 35% et 15% (en masse) de 1,6-hexanedithiol. Cette méthode constitue donc une alternative très intéressante au séchage naturel des huiles insaturées en couche mince.

Au cours de cette étude, nous avons pu constater l'intervention du phénomène d'oxydation des triglycérides que ce soit pendant ou après l'irradiation. Une étude plus approfondie du système thiol-ène photoamorcé et du rôle de l'oxygène dans ce milieu a donc été menée. Elle va faire l'objet du chapitre suivant.

## Références

- <sup>1</sup> J.V. Braun, M. Murjahn, *Haftfestigkeit organischer reste (IV)*. Chem. Ber., **59** (1926), 1202-1209
- <sup>2</sup> C.E. Hoyle, C.N. Bowman, *Thiol-ene click chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed., **49** (2010), 1540-1573
- <sup>3</sup> [http://www.radtech.org/images/sustainability\\_pdfs/UVEBFlooring.pdf](http://www.radtech.org/images/sustainability_pdfs/UVEBFlooring.pdf) (site consulté le 21/07/2015)
- <sup>4</sup> [www.norlandprod.com](http://www.norlandprod.com) (site consulté le 21/07/2015)
- <sup>5</sup> H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions*. Angew. Chem. Int. Ed., **40** (2001), 2004-2021
- <sup>6</sup> J. Li, L. Li, X. Du, W. Feng, A. Welle, O. Trapp, M. Grunze, M. Hirtz, P.A. Levkin, *Reactive superhydrophobic surface and its photoinduced disulfide-ene and thiol-ene (Bio) functionalization*. Nano. Lett., **15** (2015), 675-681.
- <sup>7</sup> C. Siciliano, E. Belsito, R. De Marco, M.L. Di Gioia, A. Leggio, A. Liguori, *Quantitative determination of fatty acid chain composition in pork meat products by high resolution <sup>1</sup>H NMR spectroscopy*. Food Chem., **136** (2013), 546-554
- <sup>8</sup> L. Lecamp, F. Houillier, B. Youssef, C. Bunel, *Photoinitiated crosslinking of a thiol-methacrylate system*. Polymer, **42** (2001), 2727-2736
- <sup>9</sup> N.B. Cramer, J. Paul. Scott, C.N. Bowman, *Photopolymerization of thiol-ene without photoinitiators*. Macromolecules, **35** (2002), 5361-5365

## **Chapitre 3 :**

# **Réactions thiol-ène et d'oxydation sous UV sur des esters gras modèles**



## Introduction

Nous avons vu précédemment que la réticulation des triglycérides par la voie thiol-ène sous UV peut être réalisée avec un rapport thiol/ène de 0,5 soulevant la question d'une propagation possible entre groupements ène, mais également d'une participation de l'oxygène à la consommation des doubles liaisons éthyléniques et à la réticulation. Dans ce chapitre, nous allons essayer de répondre à ces deux questions et de comprendre l'implication de l'oxydation naturelle des groupements éthyléniques des triglycérides sur le mécanisme de la réaction thiol-ène photoamorcée. Dans ce but, deux réactions seront particulièrement étudiées :

- la photo-oxydation des esters gras par l'oxygène de l'air
- la réaction thiol-ène sous UV à l'abri et en présence de l'oxygène de l'air.

Cette étude fera principalement appel à la spectrométrie de masse pour déterminer la structure des produits d'irradiation. La spectroscopie infrarouge et la RMN  $^1\text{H}$  seront également utilisées en complément. Afin de simplifier la compréhension de la réaction et de travailler sur des composés pouvant être détectés en spectrométrie de masse, nous avons choisi d'étudier la réaction sur des molécules modèles de faible masse molaire renfermant les groupements fonctionnels présents dans le système thiol-ène étudié dans le chapitre précédent.

La première partie de ce chapitre dressera un état de l'art des connaissances concernant l'oxydation des acides gras et de leurs dérivés insaturés. La deuxième partie sera consacrée à l'étude de la réaction de photooxydation de divers esters gras insaturés. Puis, dans une troisième partie, nous nous intéresserons aux produits de la réaction thiol-ène photoamorcée en présence d'oxygène. Enfin, l'ensemble de ces résultats nous permettra de conclure et d'interpréter les réactions réellement mises en jeu dans les systèmes thiol-huile de lin étudiés.

## I. Généralités sur l'oxydation des acides gras

De façon générale, l'oxydation des huiles insaturées à basse température est une réaction radicalaire favorisée par la faible énergie des liaisons C-H en  $\alpha$  des groupements éthyléniques. De nombreuses études de ce phénomène d'oxydation ont été menées sur les



acides gras,<sup>1</sup> mais malgré cela, le processus reste toujours difficile et très compliqué à comprendre. Il est toutefois clairement établi que les acteurs majeurs de ce phénomène sont l'oxygène et la lumière. Les mécanismes réactionnels mis en jeu diffèrent en fonction des acteurs présents et de la nature des acides gras. On distingue alors deux types de réaction :

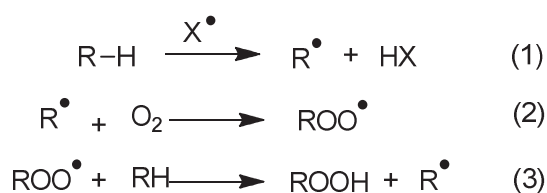
- l'auto-oxydation résultant de l'action de l'oxygène seul sur les composés insaturés
- la photo-oxydation résultant de l'action combinée de l'oxygène et des UV sur les composés insaturés.

A cela, peut s'ajouter une réaction d'ozonolyse dans certaines conditions.

### I.1. Auto-oxydation en présence d'oxygène

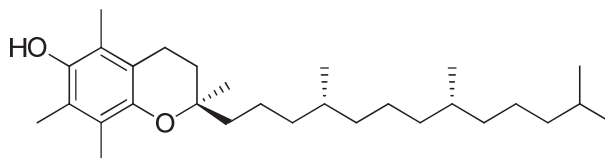
Certaines huiles végétales insaturées, comme l'huile de lin<sup>2</sup> ou l'huile de tung (ou « huile de bois de Chine »), sont connues depuis des siècles comme pouvant être utilisées directement sous leur forme naturelle pour faire des revêtements grâce à leur capacité de séchage à l'air selon le procédé d'auto-oxydation. Cette réaction, aussi connue sous le nom de peroxydation des lipides, a fait l'objet, depuis de nombreuses années, d'études biologiques et biochimiques. La connaissance de son mécanisme permet en effet d'avoir une meilleure compréhension du 'stress oxydant' des cellules vivantes.<sup>3,4</sup>

D'un point de vue chimique, le mécanisme d'auto-oxydation des acides gras insaturés est largement décrit dans la littérature (figure 1).<sup>5,6</sup> Les huiles contiennent des impuretés aisément oxydables ( $X^\bullet$ ) formées au cours des procédés de fabrication. Ces impuretés peuvent être, en particulier, des hydroperoxydes. L'amorçage de la réaction se fait par arrachement d'un proton bisallylique par ces radicaux libres (étape rapide). L'addition d'oxygène permet alors une isomérisation de la double liaison et la formation d'hydroperoxydes. La décomposition de ces hydroperoxydes d'acides gras de type ROOH (étape lente) peut à son tour contribuer à étendre ce phénomène d'auto-oxydation.



**Figure 1** : Schéma simplifié de l'oxydation des huiles végétales insaturées

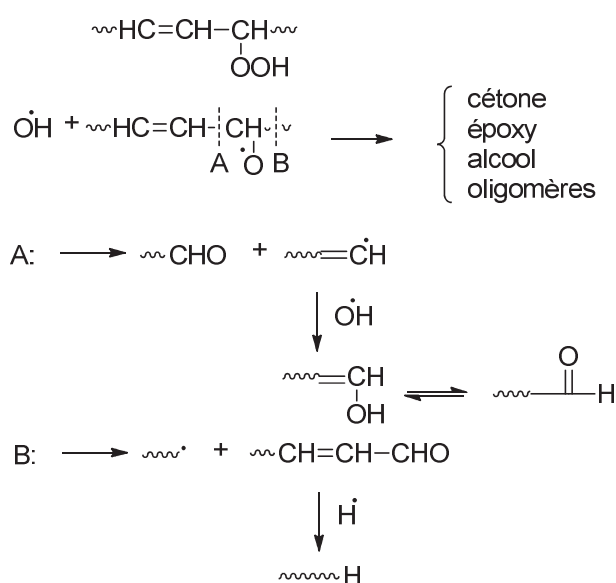
L'auto-oxydation peut être inhibée en ajoutant des anti-oxydants. Le plus connu est l' $\alpha$ -tocophérol (figure 2). Néanmoins, ces anti-oxydants ne sont actifs que dans les systèmes biologiques où la concentration en oxygène est relativement faible.



**Figure 2 :** Structure chimique de l' $\alpha$ -tocophérol

Au contraire, l'utilisation des métaux de transition permet d'accélérer la vitesse d'oxydation.

Les produits primaires d'auto-oxydation sont donc des peroxydes et hydroperoxydes. Mais ce sont des structures instables qui peuvent être décomposées facilement en produits d'oxydation secondaires de type aldéhyde, cétone ... En effet, de façon plus probable, l'hydroperoxyde peut subir une coupure homolytique de la liaison peroxy ( $\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{HO}^\bullet$ ) conduisant à la formation d'un radical alkoxy et d'un radical hydroxyle. Le radical alkoxy peut ensuite subir un processus dit de  $\beta$ -scission de part et d'autre du carbone porteur du radical oxygène. Différents produits secondaires sont ainsi formés durant cette étape (figure 3).<sup>7</sup>

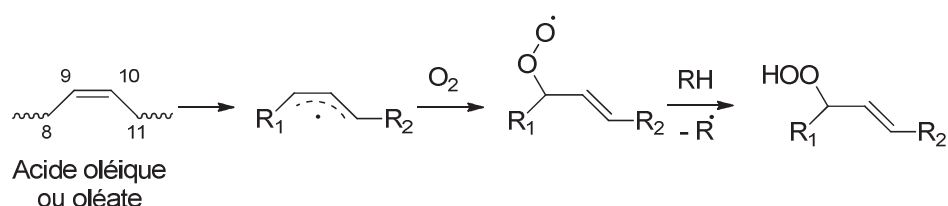


**Figure 3 :** Fragmentations possibles au sein d'un hydroperoxyde

De plus, selon le nombre d'insaturations présentes dans les acides gras, les mécanismes diffèrent. Il a ainsi été montré que la vitesse d'oxydation augmente avec le nombre d'insaturations. Par exemple, le linoléate de méthyle est 40 fois plus réactif que l'oléate de méthyle et la décomposition de l'hydroperoxyde du linoléate est beaucoup plus rapide que celle de l'hydroperoxyde du linoléate.<sup>8</sup> Enfin des analyses en GC-MS ont montré que des dimères d'acides gras peuvent se former pendant l'oxydation par établissement de ponts peroxyde.<sup>9</sup>

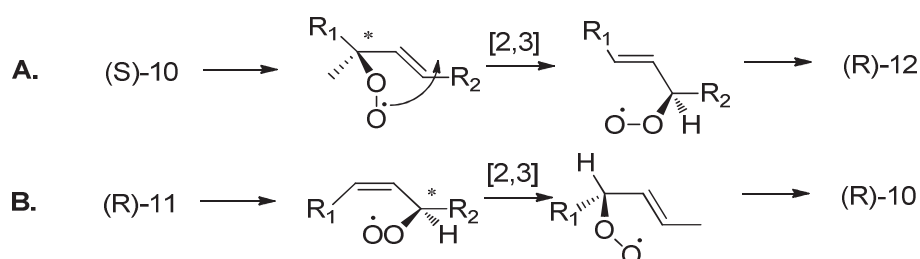
### 1.1.1. Peroxydation des alcènes monoinsaturés

La plus faible réactivité des acides gras monoinsaturés vis-à-vis de l'oxydation s'explique par la plus forte énergie de dissociation de la liaison C-H allylique. Pratt et al se sont particulièrement intéressés à l'oxydation de l'acide oléique ou de son ester (figure 4).<sup>10</sup>



**Figure 4** : Peroxydation des acides ou esters gras monoinsaturés<sup>10</sup>

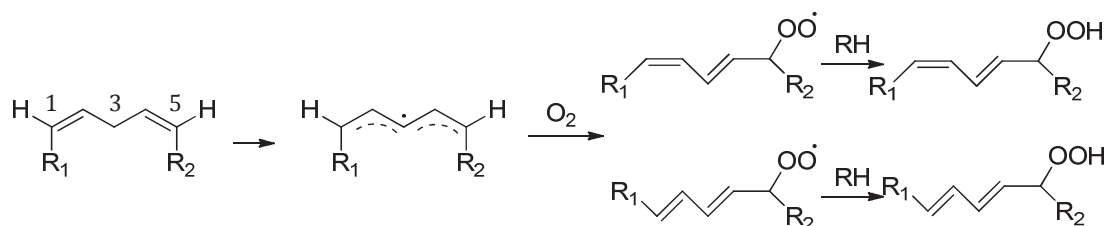
Ils ont ainsi montré que, une fois le radical peroxyde formé sur le carbone C<sub>8</sub> (cas A) ou C<sub>11</sub> (cas B), un réarrangement de type [2,3] peut avoir lieu (figure 5).<sup>11</sup>



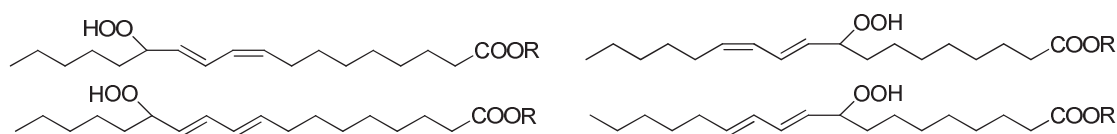
**Figure 5** : Réarrangement [2,3] du peroxyde de monoalcène<sup>10</sup>

### 1.1.2. Peroxydation des alcènes diinsaturés

L'auto-oxydation de l'acide linoléique ou de son ester, le linoléate, a également été largement étudiée. Elle passe par la formation d'un radical pentadiényle suite à l'arrachement d'un atome d'hydrogène en  $\alpha$  d'une double liaison éthylénique du linoléate (figure 6) et conduit à 4 produits primaires de type peroxyde (figure 7).

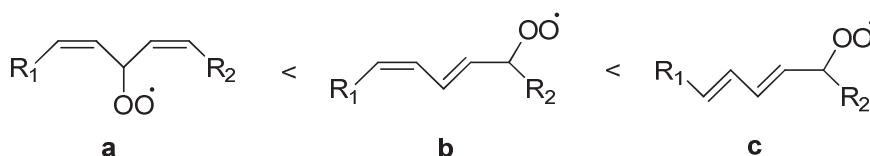


**Figure 6 :** Peroxydation de dérivé du type linoléate<sup>10</sup>



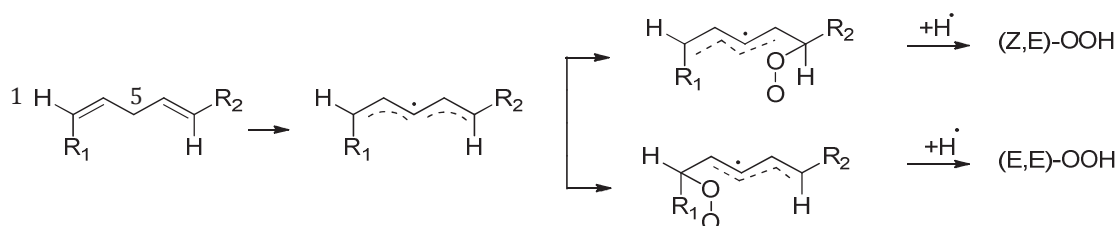
**Figure 7 :** Produits primaires obtenus par peroxydation d'un linoléate<sup>10</sup>

Malgré la plus grande densité électronique autour du carbone central comparée aux autres carbones en position allylique, on a longtemps cru que la formation de l'hydroperoxyde sur le carbone numéro 3 n'avait pas lieu. Ce n'est qu'en 2000 qu'Alan et al<sup>12</sup> ont réussi à mettre en évidence l'existence du bisallylique 11-hydroxyperoxy-linoléate en présence de 5 à 10% de tocophérol à -20°C après 4 ans d'oxydation et ont confirmé sa structure par analyses RMN, UV et GC-MS. Par la suite, l'équipe de Pratt<sup>10</sup> a montré que l'utilisation d'antioxydant permet d'inhiber le réarrangement du radical peroxyde et a établi un classement des radicaux peroxyde en fonction de leur stabilité (figure 8). Ainsi, la liaison C-O étant de 8 kcal/mol plus faible pour le radical **(a)** que pour le radical **(b)**, elle peut se rompre plus facilement pour se réarranger, ce qui explique la non détection de ce radical en l'absence d'antioxydant. L'énergie de la liaison C-O du radical **(b)** est par ailleurs plus faible de 1,5 kcal/mol que celle du radical **(c)**, ce qui explique l'isomérisation de la double liaison.<sup>13</sup>



**Figure 8 :** Classement des différents radicaux peroxyde par stabilité croissante

Quelques années plus tard, la même équipe a étudié l'influence des substituants en position C<sub>1</sub> et C<sub>5</sub> sur la configuration des hydroperoxydes formés (figure 9). Ils ont ainsi montré qu'un substituant en position C<sub>1</sub> induit l'addition de O<sub>2</sub> sur les positions C<sub>3</sub> et C<sub>5</sub> avec une orientation plus marquée vers le radical terminal du pentadiényle afin de minimiser les interactions gauches, tandis que la présence de substituants en position C<sub>1</sub> et C<sub>5</sub> induit l'addition de O<sub>2</sub> sur la position C<sub>3</sub> majoritairement. Dans tous les cas, les produits diènes conjugués Z,E prédominent par rapport à ceux en configuration E,E.<sup>10</sup>



**Figure 9 :** Configuration des hydroperoxydes obtenus

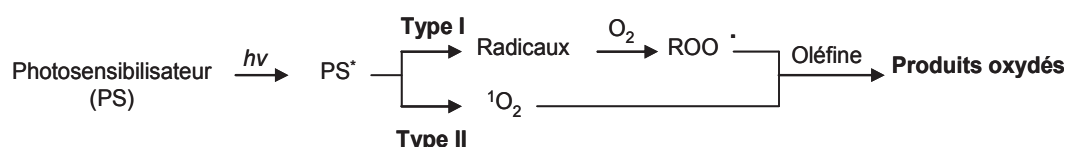
## I.2. Photo-oxydation en présence d'oxygène et d'UV

La photo-oxydation des acides gras est souvent responsable des dysfonctionnements cellulaires. Ainsi, dans les années 1800, les biologistes avaient déjà remarqué les effets nocifs de l'ensemble pigment, lumière et oxygène sur les organismes vivants. En 1924, G.N. Lewis a, pour la première fois, proposé l'existence d'un état triplet pour la molécule de dioxygène dans son état fondamental, espèce biradicalaire notée <sup>3</sup>O<sub>2</sub>.<sup>14</sup> En 1931, Kautsky et al ont, quant à eux, mis en évidence l'état singulet de la molécule de dioxygène dans son état excité, espèce non radicalaire notée <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.<sup>15</sup>

En 1960, Foote et al ont montré le rôle de photosensibilisateur joué par le pigment dans l'oxydation des oléfines.<sup>16</sup> Ainsi, après absorption de la lumière, le photosensibilisateur à

l'état excité transfère son énergie à l'oxygène dans son état fondamental. Deux types de mécanisme peuvent alors avoir lieu (figure 10) :

- une création de radicaux libres qui réagissent ensuite avec l'oxygène pour donner des espèces oxydées qui vont à leur tour réagir sur les oléfines (photo-oxydation de type I)
- une réaction avec l'oxygène triplet afin de donner l'oxygène singulet qui va ensuite amorcer l'oxydation des oléfines (photo-oxydation de type II).

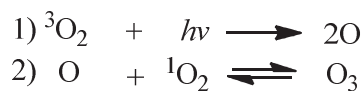


**Figure 10** : Mécanismes de photo-oxydation des oléfines<sup>16</sup>

Plus récemment, l'équipe de Regensburger a montré que les acides gras sont non seulement des cibles pour le  $^1\text{O}_2$  mais aussi des photogénérateurs de ce dioxygène à l'état singulet sous UV-A.<sup>17,18</sup> En effet, les acides gras non oxydés n'absorbent généralement pas la lumière au-dessus de 200 nm. Néanmoins, l'auto-oxydation des acides gras étant un processus inévitable, la présence d'hydroperoxydes confère à ces acides gras oxydés une absorbance plus large qui monte jusqu'à 400 nm. Par absorption des UV-A, les hydroperoxydes peuvent alors se décomposer pour former le dioxygène à l'état singulet. Le  $^1\text{O}_2$  ainsi formé s'additionne à son tour sur les acides gras. Au fil du temps, la quantité d'hydroperoxydes formés et l'absorbance des UV-A augmentant, le phénomène d'auto-oxydation s'accélère sous UV. Ce processus de génération du  $^1\text{O}_2$  est d'autant plus rapide que l'acide gras est insaturé.

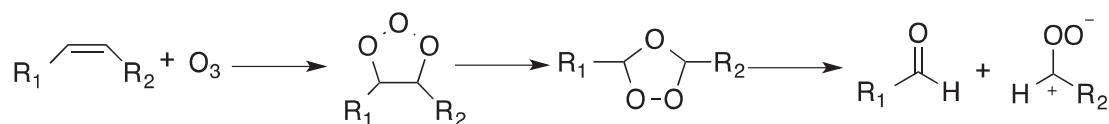
### I.3. Ozonolyse

Nous avons vu précédemment que, exposés aux UV-A (320-420 nm), les acides gras oxydés peuvent régénérer du  $^1\text{O}_2$ . Cet  $^1\text{O}_2$  formé peut non seulement oxyder à nouveau les acides gras mais aussi se recombinaison avec l'oxygène à l'état fondamental afin de donner de l'ozone :



**Figure 11** : Cycle de l'oxygène<sup>19</sup>

L'ozonolyse des acides gras peut être aussi une réaction consommatrice de groupements éthyléniques. En effet, par coupure oxydante, les doubles liaisons des acides gras peuvent être converties en aldéhyde ou zwitterion (pouvant évoluer ensuite en acide carboxylique) (figure 12).<sup>20-23</sup> Un produit monofonctionnel (avec le groupement terminal CH<sub>3</sub> de l'acide gras) et un produit difonctionnel (celui avec la fonction terminale ester) sont alors formés.

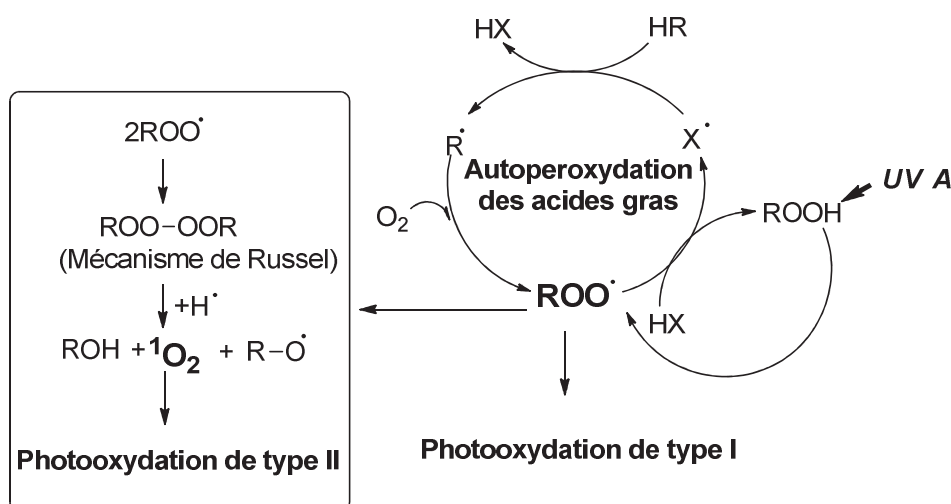


**Figure 12** : Mécanisme général d'ozonolyse

L'ozonolyse est un procédé utilisé à l'échelle industrielle pour produire, par exemple, l'acide nonanoïque. Différents produits sont obtenus en variant les conditions opératoires.<sup>24</sup>

#### I.4. Conclusion

Les trois formes de l'oxygène (O<sub>3</sub>, <sup>1</sup>O<sub>2</sub> et <sup>3</sup>O<sub>2</sub>) peuvent être impliquées dans les processus d'oxydation des acides gras insaturés et conduisent à la formation de radicaux libres et d'espèces oxygénées réactives. La présence de ces espèces favorise la photo-oxydation des huiles végétales même sans additif de type photosensibilisateur, puisqu'elles peuvent être régénérées au fil du temps (figure 13).



**Figure 13** : Régénération des espèces oxygénées pendant l'oxydation des ester gras

## II. Méthodes d'analyse et molécules modèles

### II.1. Méthodes d'analyse par spectrométrie de masse

Les analyses par spectrométrie de masse ont été réalisées sous ionisation ESI (Electrospray Ionization). Ce processus d'ionisation par électronébulisation à pression atmosphérique présente l'avantage de permettre une analyse directe d'échantillon en solution.

Pour cette étude, deux instruments ont été utilisés :

- un piège ionique quadripolaire (QIT, Quadrupole Ion Trap, HCT Ultra, Bruker) permettant de réaliser des expériences ESI-MS<sup>n</sup> et LC-ESI-MS<sup>2</sup>,
- un spectromètre de masse hybride quadripôle-temps de vol (Q-TOF, Quadrupole-Time Of Flight, Synapt HDMS G2, Waters) équipé d'une cellule de mobilité ionique (IMS) située entre le quadripôle et le temps de vol et permettant des analyses ESI-HRMS, ESI-HRMS<sup>2</sup> et ESI-IMS-MS<sup>2</sup>.

Les expériences ESI-MS conventionnelles permettent de détecter des espèces moléculaires, soit des molécules protonées ou cationisées en mode détection d'ions positifs, soit des molécules déprotonées en mode détection d'ions négatifs. En ESI-MS, peuvent être détectés, outre les ions d'intérêt, des ions issus de contaminants présents dans l'échantillon, les solvants, les lignes d'introduction et/ou la source d'ions. Des ions issus de la



fragmentation d'ions se produisant dans la zone de désolvatation située après la source peuvent éventuellement être observés. Cette précision doit être apportée afin d'expliquer la complexité de certains spectres de masse ESI-MS.

Les expériences ESI-MS<sup>n</sup> consistent en l'étude des ions produits issus de la fragmentation d'un ion précurseur sélectionné par le quadripôle pour le Q-TOF ou dans le piège à ions QIT. La dissociation de l'ion précurseur a lieu en phase gazeuse et est consécutive aux collisions avec le gaz tampon (Ar pour le Q-TOF, He pour le piège à ions). Les dissociations de l'ion précurseur sélectionné génèrent des ions produits caractéristiques des composés étudiés selon des mécanismes de fragmentation bien définis. La compréhension de ces mécanismes de dissociation peut alors permettre de remonter à la structure de l'ion précurseur.

Ainsi, les analyses que nous avons réalisées se décomposent de la façon suivante :

1/ infusion des échantillons mis en solution avec un sel de lithium (LiI 1 mM) afin de former des adduits lithiés sous ionisation ESI, puis analyse MS et MS<sup>2</sup> avec une résolution FWHM de 40000 ;

2/ détermination de la composition élémentaire (formule brute) de chaque ion d'intérêt par mesure de masse précise et attribution d'une structure possible en accord avec les valeurs de  $m/z$  ;

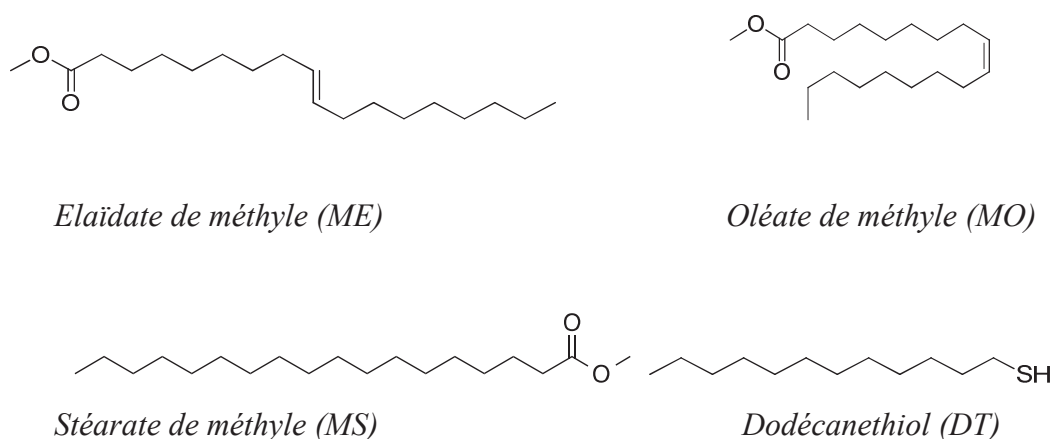
3/ détermination ou vérification des structures proposées par les analyses ESI-MS<sup>n</sup> et ESI-IMS-MS<sup>n</sup>.

Dans la suite de l'étude, nous ne nous focaliserons que sur les valeurs de  $m/z$  des ions précurseurs ou des ions produits nous renseignant sur la localisation et la nature des liaisons établies entre les molécules.

## II.2. Molécules modèles

Les molécules modèles de type -ène choisies sont les esters méthyliques de l'acide oléique (Sigma Aldrich, 90%) et son isomère de configuration, l'acide élaïdique (Sigma Aldrich, 99%). Ces esters mono-insaturés ont été obtenus par dérivation des acides gras par le méthanol en milieu acide sulfurique selon le protocole décrit en annexe III.1. Les

groupements éthyléniques sont entre les carbones 9 et 10 des chaînes grasses. Le stéarate de méthyle (Sigma Aldrich, 99%) a également été retenu comme molécule modèle saturée. Le 1-dodécane-thiol (Merck-Schuchardt, 98%) a enfin été choisi comme molécule modèle de type thiol. C'est un mono-thiol qui présente une bonne miscibilité avec les esters d'acides gras.



**Figure 14 :** Structures chimiques des molécules modèles choisies

Nom	Abréviation	Masse isotopique (u)
Stéarate de méthyle	MS	298,2871
Oléate de méthyle	MO	296,2715
Elaïdate de méthyle	ME	296,2715
Dodécane-thiol	DT	202,1755

**Tableau 1 :** Abréviations et masses molaires des molécules modèles

### II.2.1. Caractérisation par spectroscopie IR-TF

Les spectres IR-TF des divers esters gras étudiés (annexe III.2.) présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques que l'huile de lin. Ainsi, l'oléate de méthyle ne renferme que des molécules de configuration *cis* (Z) (bandes à 720 et 3010  $\text{cm}^{-1}$  mais pas de bande caractéristique des doubles liaisons en configuration *trans* (E) à 968  $\text{cm}^{-1}$ ). En revanche, le spectre IR-TF de son isomère de configuration, l'élaïdate de méthyle, présente bien un pic de forte intensité à 968  $\text{cm}^{-1}$  tandis que la bande à 3010  $\text{cm}^{-1}$  est quasi-inexistante. L'échantillon

d'oléate de méthyle renferme donc majoritairement des molécules de configuration *trans* (E).

Le spectre IR-TF du 12-dodécane-thiol (annexe III.3.) présente, quant à lui, un pic fin à  $720\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des enchaînements de groupements méthylène  $-\text{CH}_2-$ . En revanche, nous n'observons pas la bande correspondant à l'élongation de la liaison S-H à  $2556\text{ cm}^{-1}$ .

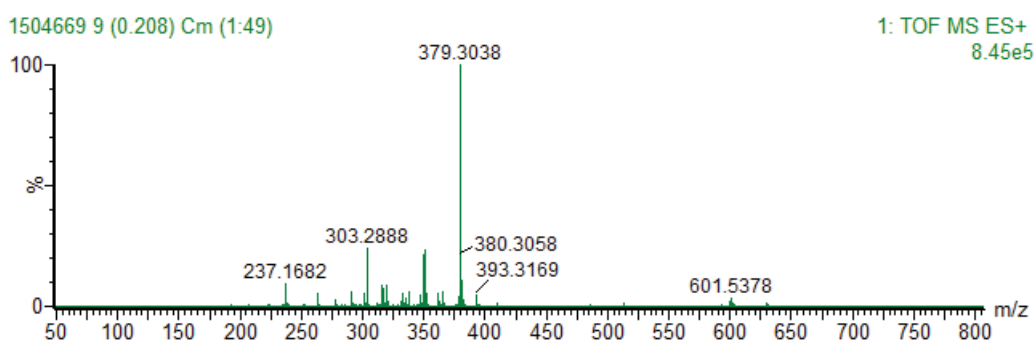
### II.2.2. Caractérisation par RMN $^1\text{H}$

Les molécules modèles ont ensuite été analysées par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  (annexe III.4.). L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle montre la présence d'un signal à 2,8 ppm caractéristique des protons bisallyliques dont l'intégration indique que l'échantillon renferme 10% (en mol) de linoléate de méthyle. En revanche, le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle montre que ce composé ne renferme pas de molécules diinsaturées.

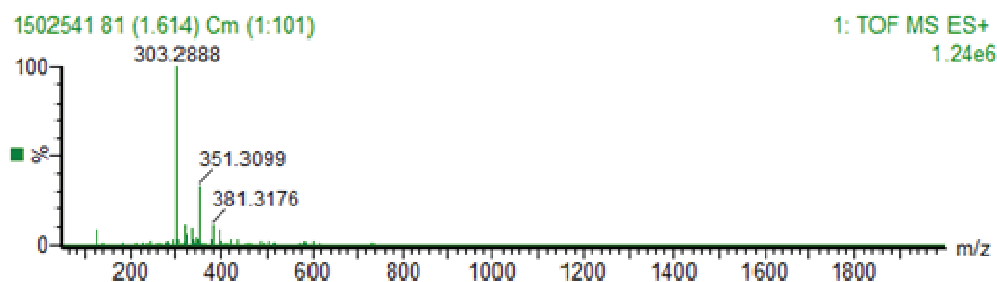
### II.2.3. Caractérisation par spectrométrie de masse

Les molécules modèles ne présentant pas de fonctions ionisables, nous avons induit la formation de cations et plus exactement d'adduits lithiés en ajoutant une solution d'iodure de lithium ( $0,1\text{ }\mu\text{g}/\mu\text{L}$ ) à nos échantillons. Malgré cela, le dodécane-thiol n'a pas pu être détecté par ESI/MS.

Les figures 15 et 16 présentent les spectres ESI/MS des deux esters gras insaturés (spectre ESI/MS du stéarate de méthyle en annexe III.5.).

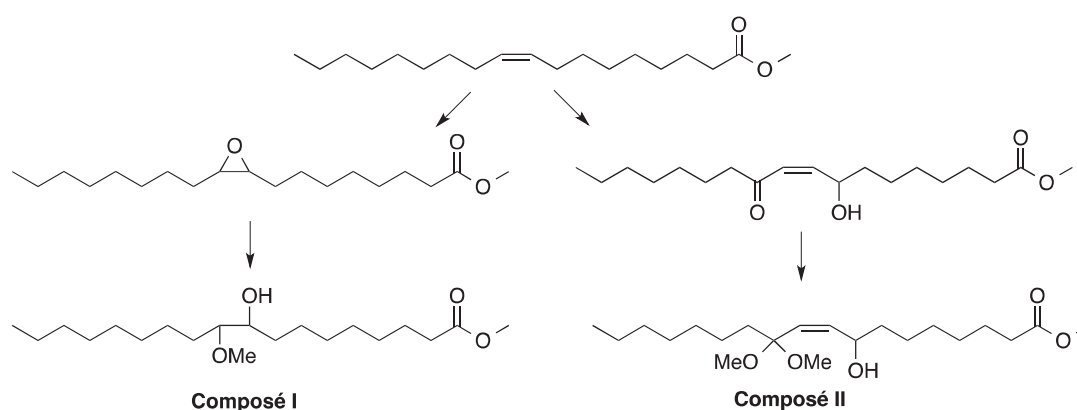


**Figure 15 :** Spectre HRMS de l'oléate de méthyle



**Figure 16** : Spectre HRMS de l'élaidate de méthyle

Les spectres ESI-MS montrent la présence attendue des adduits lithiés des molécules d'esters  $[M+Li]^+$  à  $m/z$  305,3640 pour MS et  $m/z$  303,2888 pour MO et ME. Dans le cas des esters insaturés, d'autres ions sont toutefois détectés, en particulier  $m/z$  351,3099 et  $m/z$  379,3038. La composition élémentaire de ces ions, déterminée par mesure de masse précise, est respectivement  $C_{20}H_{40}LiO_4$  et  $C_{21}H_{40}LiO_5$ . Selon la littérature, la formation des deux molécules ( $C_{20}H_{40}O_4$  et  $C_{21}H_{40}O_5$ ) s'explique par la méthode de dérivation utilisée (MeOH/ $H_2SO_4$ ) qui engendre soit l'oxydation de la double liaison éthylénique en époxy suivie par l'attaque nucléophile d'une molécule de MeOH (composé I),<sup>25</sup> soit une oxydation avec formation d'acétal (composé II) (figure 17).<sup>26</sup> La présence d'un nombre d'atomes d'oxygène important dans les molécules oxydées augmentant leur affinité pour le cation  $Li^+$ , cela pourrait expliquer l'intensité importante de certains adduits lithiés des molécules oxydées, comparativement aux adduits des esters gras de départ.



**Figure 17** : Mécanisme de formation envisagé pour les deux espèces oxydées observées sur les spectres ESI-MS à  $m/z$  351,3 ( $[composé\ I + Li]^+$ ) et  $m/z$  379,3 ( $[composé\ II + Li]^+$ )

La méthylation de l'acide oléique par  $\text{BF}_3$ /méthanol a également été réalisée. L'analyse ESI-MS de l'échantillon a montré la présence de l'ion  $[\text{MO}+\text{Li}]^+$  à  $m/z$  303 mais aussi de nombreuses impuretés, ce qui n'a pas permis d'envisager cette méthode de dérivation pour l'estérification des produits de départ. Par ailleurs, une série d'expériences a également été réalisée sur un standard commercial de MO (pureté 99%) et a montré des résultats identiques, indiquant que la formation de l'acétal ne semble pas gêner la réaction thiol-ène. La méthode de dérivation par  $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  a donc été conservée.

### III. Etude de la réaction de photo-oxydation des esters gras

#### III.1. Suivi cinétique de la réaction par spectroscopie IR-TF

Les cinétiques ont été suivies par spectrométrie IR-TF (spectromètre Vertex 70 ® Brüker) en mode ATR à température contrôlée ( $T = 30^\circ\text{C}$ ) (annexe I). Les échantillons sont déposés en couche mince sur le cristal ATR et recouverts ou non d'un film de polyéthylène et d'un filtre en quartz. Le rayonnement polychromatique provient d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8). Son intensité, mesurée à 365 nm, a été fixée à  $120 \text{ mW}/\text{cm}^2$ . L'évolution temporelle des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels est présentée sous forme de conversion lorsque le groupement réactif est consommé, ou sous forme de variation d'absorbance ( $A_{\text{finale}} - A_{\text{initiale}}$ ) lorsque le groupement fonctionnel est formé.

Nous avons travaillé avec 2 échantillons d'oléate de méthyle + 10% de linoléate de méthyle. L'échantillon A a été stocké dans un flacon fermé à température ambiante tandis que l'échantillon B est resté 3 mois à l'air à température ambiante.

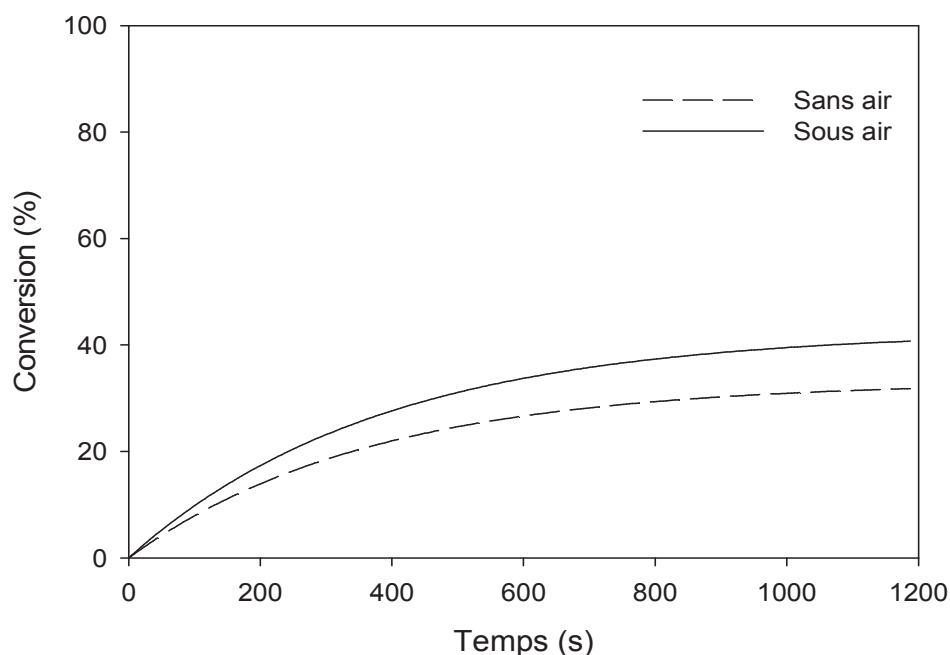
Signal RMN	Conversion (%)	
	Echantillon A	Echantillon B
$-\text{CH}=\text{CH}-$ à $\delta = 5,35 \text{ ppm}$	0	23
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ à $\delta = 2,80 \text{ ppm}$	0	95

**Tableau 2** : Caractérisations chimiques des échantillons A et B par RMN  $^1\text{H}$

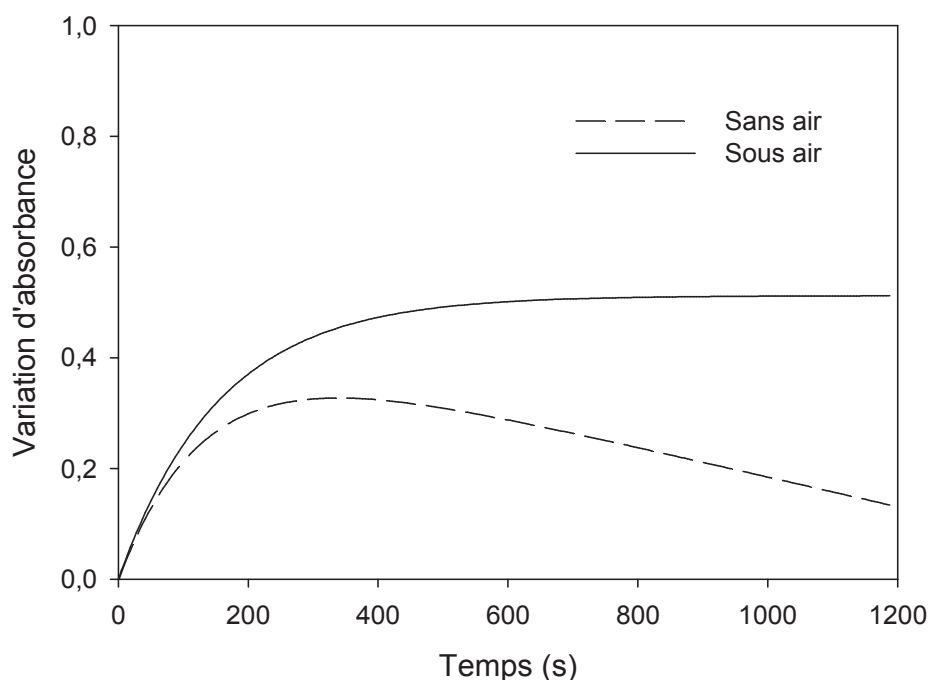
L'analyse de ces deux échantillons par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$  (tableau 2) montre que l'échantillon B exposé à l'air a subi une oxydation se traduisant par une consommation des doubles liaisons de 23%, la disparition quasi-totale des protons bisallyliques et l'apparition d'un singulet à 9 ppm correspondant à des protons de type aldéhyde. L'analyse en spectrométrie IR-TF de ces mêmes échantillons confirme l'oxydation de l'échantillon B par la présence d'une bande de faible intensité vers  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

### III.1.1. Etude de l'échantillon A (non préalablement oxydé)

La figure 18 présente les cinétiques de conversion des doubles liaisons sous UV pour l'échantillon A. On observe une consommation lente et régulière des doubles liaisons qui s'élève, au bout de 20 min d'irradiation, à 30% sous film de polyéthylène et à 40% en présence d'air. Ces résultats confirment l'existence d'un phénomène d'oxydation des esters gras insaturés sous UV, oxydation qui est plus importante en contact direct avec l'air.



**Figure 18 :** Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de conversion de la double liaison de l'échantillon A sous rayonnement polychromatique



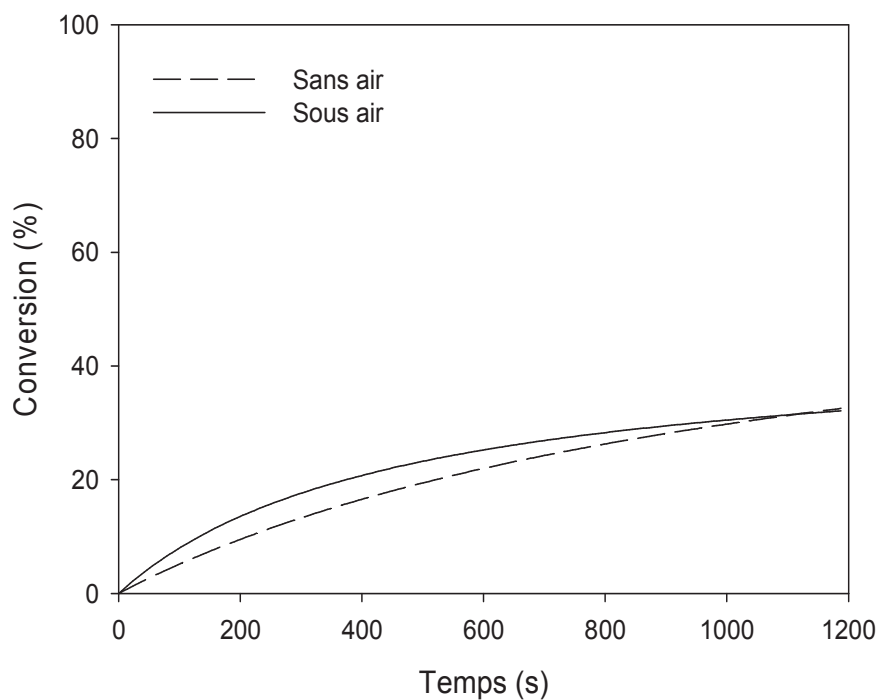
**Figure 19 :** *Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH dans l'échantillon A exposé à un rayonnement polychromatique*

Les courbes de variation d'absorbance de la bande caractéristique de la fonction -OH/-OOH en fonction du temps présentent en revanche des allures très différentes (figure 19). Nous observons, durant les 100 premières secondes d'irradiation, des cinétiques quasiment identiques. Pour l'échantillon recouvert du film de PE (pas de contact avec l'air), la croissance de cette bande ralentit puis décroît, ce qui peut s'interpréter par une formation d'(hydro)peroxydes au début de l'irradiation suivie de leur décomposition sous UV. En présence d'oxygène, la concentration des fonctions -OH/-OOH dans l'huile se stabilise au bout de 500 s. Cela signifie que, dans ce cas, la décomposition des (hydro)peroxydes sous UV est masquée par l'oxydation de la fonction éthylénique favorisée par un apport continu de dioxygène. On observe globalement les mêmes évolutions avec l'élaidate de méthyle avec des cinétiques plus lentes (annexe III.6.). Pour rappel, l'échantillon A contient 10% de composés diinsaturés (MLn), ce qui peut justifier la cinétique plus rapide sous UV.

### III.1.2. Etude de l'échantillon B (préalablement oxydé)

Dans le cas de l'échantillon B, les cinétiques de disparition des doubles liaisons (figure 20) et d'apparition des fonctions -OH/-OOH (figure 22) sont assez semblables, que

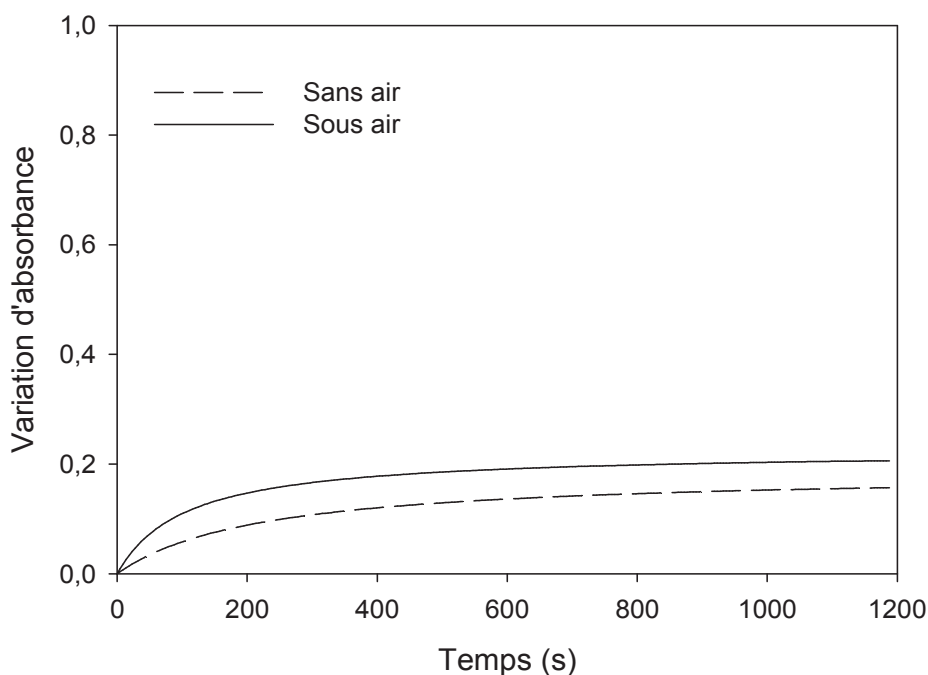
l'on soit en présence d'air ou non. La consommation des doubles liaisons croît régulièrement et de façon continue dans le temps pour atteindre 30% au bout de 20 min sous UV tandis que l'apparition des fonctions oxygénées se stabilise au bout d'environ 500 s. d'irradiation. Contrairement à ce qui a été observé avec l'ester non oxydé (échantillon A), l'absorbance de la bande à  $3500\text{ cm}^{-1}$  ne passe donc plus par un maximum en l'absence d'air.



**Figure 20 :** *Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de conversion de la double liaison de l'échantillon B sous rayonnement polychromatique*

L'ester étant partiellement oxydé avant irradiation, il renferme déjà des radicaux libres et/ou des (hydro)peroxydes qui peuvent se décomposer sous UV. Ainsi, même en l'absence d'air, la consommation de la double liaison par photo-oxydation se produit.



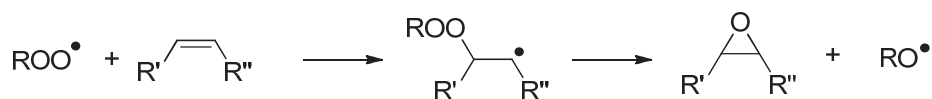


**Figure 21** : Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH dans l'échantillon B exposé à un rayonnement polychromatique

### III.2. Caractérisation des produits d'oxydation par spectrométrie de masse

#### III.2.1 Préambule

Comme nous l'avons mentionné au début de ce chapitre, les (hydro)peroxydes formés dans une première étape peuvent ensuite évoluer en produits secondaires d'oxydation. Ainsi, la formation de peroxydes peut également induire la formation de groupements époxy selon la réaction :

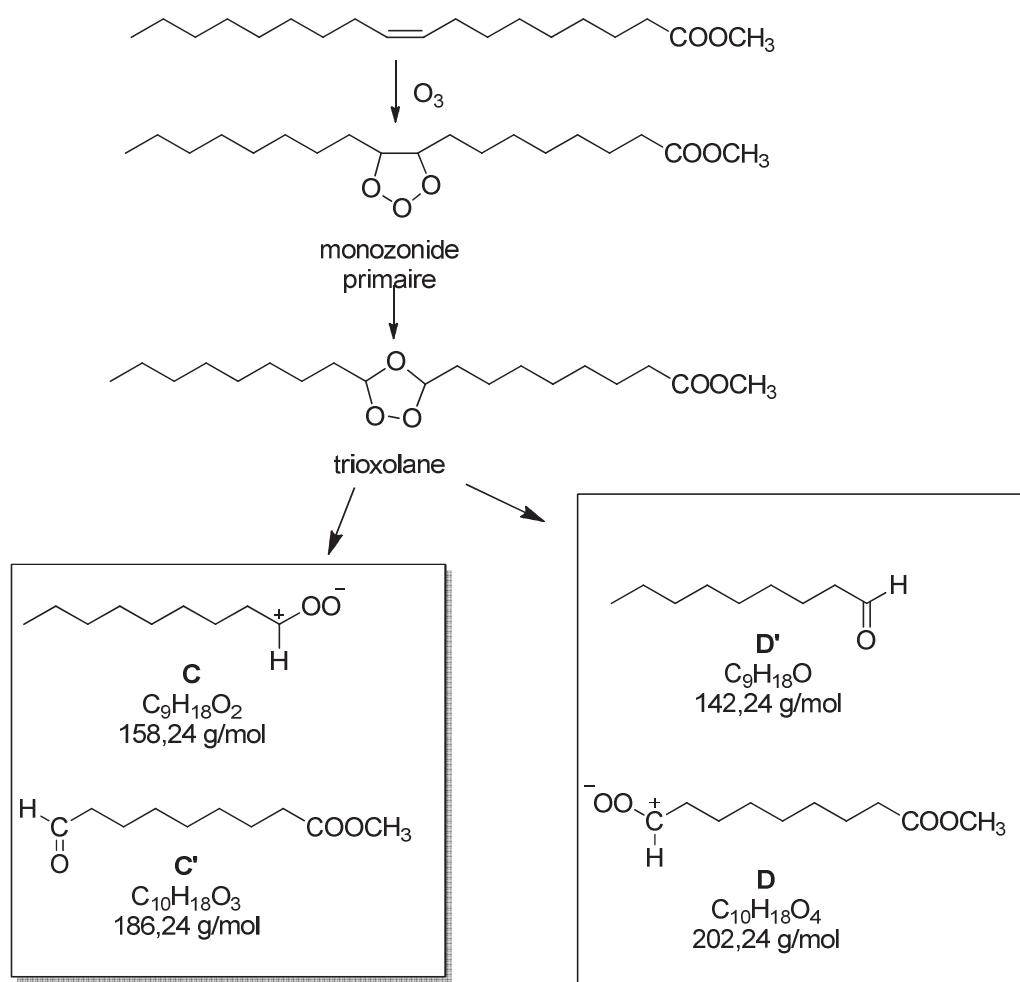


**Figure 22** : Mécanisme de formation d'un groupement époxy<sup>7</sup>

Par ailleurs, une réaction d'ozonolyse peut également être envisagée. Réalisée en l'absence de solvant, elle peut conduire à la formation de monozonides qui peuvent ensuite se décomposer pour former un aldéhyde et un zwitterion selon le mécanisme présenté figure 12.

En ce qui concerne les esters gras monoinsaturés étudiés ici, on peut donc envisager la présence, dans le milieu réactionnel, de composés de type monozonide, trioxolane, aldéhyde ou zwitterion (figure 23).

A ces produits peuvent également s'ajouter les produits d'ozonolyse issus du linoléate de méthyle dont les structures peuvent être nombreuses et variées compte tenu du fait que cet ester gras est doublement insaturé.



**Figure 23** : Produits possibles d'ozonolyse de l'oléate de méthyle

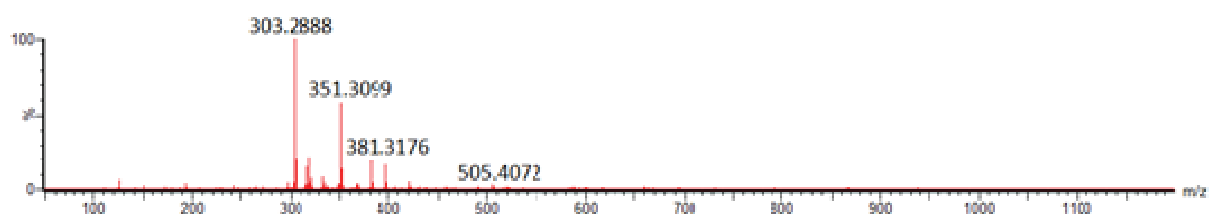
L'existence possible de toutes ces réactions laisse donc présager d'un nombre important de produits d'oxydation susceptibles d'être détectés lors des analyses par spectrométrie de masse qui vont être réalisées dans la suite de cette étude.

Chaque ester gras a été exposé au rayonnement UV polychromatique de la lampe Hg-Xe (lampe Hamamatsu LC8) dont l'intensité, mesurée à 365 nm, est toujours fixée à 120 mW/cm<sup>2</sup>. L'irradiation a été réalisée sous air (pas de film de polyéthylène) pendant 20 min. L'échantillon irradié a ensuite été mis en solution avec du LiI (2 µL du produit et 1 µL de LiI aqueux à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> dans 500 µL d'acétonitrile) afin de favoriser la formation de cation [M+Li]<sup>+</sup> en ESI, comme décrit précédemment.

### III.2.2. Etude des esters d'acides gras insaturés (ME et MO/MLn)

L'identification des composés présents dans les échantillons irradiés n'a été possible que par combinaison d'expériences IMS-MS/MS et de mesures de masse précise. Compte tenu du très grand nombre de molécules oxydées détectées, nous ne présenterons pas tous les spectres MS-MS, ni les schémas de fragmentation de toutes les espèces mais nous focaliserons sur des espèces représentatives. Par ailleurs, la notation « Ox » correspondra ici au gain d'une fonction peroxyde, alcool ou hydroperoxyde sur la chaîne acyle de l'ester gras.

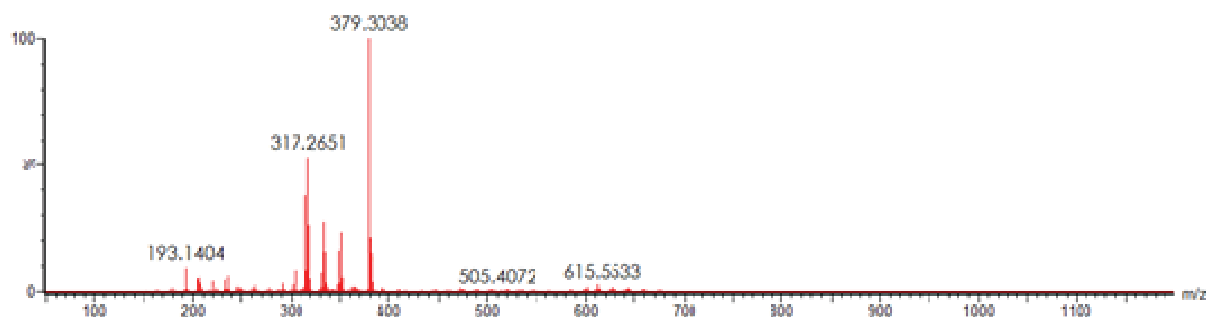
Les spectres MS des deux esters après 20 min d'irradiation sont présentés sur les figures 24 et 25. Les tableaux 3 et 4 répertorient les espèces identifiées aux différentes valeurs de *m/z* relevées sur ces spectres ( $\Delta$  correspond à l'écart entre la masse exacte calculée et la masse réelle).



**Figure 24 :** Spectre HRMS de l'élaidate de méthyle après 20 min d'irradiation

<i>m/z</i>	Formule brute	$\Delta$ (ppm)	Espèces envisagées
193,1404	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> LiO <sub>3</sub>	6,2	[méthyl-9-oxononanoate + Li] <sup>+</sup>
297,2799	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub>	1,7	[ME + H] <sup>+</sup>
303,2888	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> LiO <sub>2</sub>	4,3	[ME + Li] <sup>+</sup>
317,2651	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> LiO <sub>3</sub>	5,4	[ME + Ox + Li] <sup>+</sup>
319,2829	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> LiO <sub>3</sub>	1,6	[ME + Ox + Li] <sup>+</sup>
351,3099	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> LiO <sub>4</sub>	3,4	[MEOx + MeOH + Li] <sup>+</sup>
381,3176	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> LiO <sub>5</sub>	4,2	[MEOx + 2 MeOH + Li] <sup>+</sup>
397,2926	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> Na	1,0	[MEOx + 2 MeOH + Na] <sup>+</sup>
505,4072	C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> LiO <sub>6</sub>	1,6	[ME + Zwitterion <b>D</b> + Li] <sup>+</sup>

**Tableau 3** : Espèces principales identifiées sur les spectres ESI-MS de l'oléate de méthyle après 20 min d'irradiation



**Figure 25** : Spectre HRMS de l'oléate de méthyle après 20 min d'irradiation

<i>m/z</i>	Formule brute	$\Delta$ (ppm)	Espèces envisagées
193,1404	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> LiO <sub>3</sub>	6,2	[méthyl-9-oxononanoate + Li] <sup>+</sup>
205,1425	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> LiO <sub>3</sub>	4,4	[méthyl-10-oxo-8-décénoate + Li] <sup>+</sup>
219,1582	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> LiO <sub>3</sub>	4,6	[méthyl-11-oxo-9-undécénoate] <sup>+</sup>
237,1682	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> LiO <sub>4</sub>	1,7	[méthyl-11-oxo-9-undécénoate + Ox + Li] <sup>+</sup>
301,2718	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> LiO <sub>2</sub>	2,8	[MLn + Li] <sup>+</sup>
303,2888	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> LiO <sub>2</sub>	4,3	[MO + Li] <sup>+</sup>
317,2651	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> LiO <sub>3</sub>	5,4	[MLnO + Ox + Li] <sup>+</sup>
319,2829	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> LiO <sub>3</sub>	1,6	[MO + Ox + Li] <sup>+</sup>
333,2634	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> LiO <sub>4</sub>	5,1	[MLn + 2Ox + Li] <sup>+</sup>
335,2794	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> LiO <sub>4</sub>	6,0	[MO + 2Ox + Li] <sup>+</sup>
351,3099	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> LiO <sub>4</sub>	3,4	[MO + Ox + MeOH + Li] <sup>+</sup>
379,3038	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> LiO <sub>5</sub>	0,5	[MOOx + 2 MeOH + Li] <sup>+</sup>
503,3926	C <sub>29</sub> H <sub>52</sub> LiO <sub>6</sub>	0,4	[MLn + Zwitterion + Li] <sup>+</sup>
505,4072	C <sub>29</sub> H <sub>54</sub> LiO <sub>6</sub>	1,6	[MO + Zwitterion <b>D</b> + Li] <sup>+</sup>
585,5429	C <sub>37</sub> H <sub>70</sub> LiO <sub>4</sub>	-0,9	[MO + AO + Ln + Li] <sup>+</sup>
599,5219	C <sub>37</sub> H <sub>68</sub> LiO <sub>5</sub>	-1,3	[MO + AO + Ox + Li] <sup>+</sup>
601,5431	C <sub>37</sub> H <sub>70</sub> LiO <sub>5</sub>	-0,8	[MO + AO + Ox + Li] <sup>+</sup>
611,5215	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> LiO <sub>5</sub>	-2,0	[2 MO + Ox + Li] <sup>+</sup>
613,5358	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> LiO <sub>5</sub>	-4,1	[2 MO + Ox + Li] <sup>+</sup>
615,5533	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> LiO <sub>5</sub>	-1,1	[2 MO + Ox + Li] <sup>+</sup>
627,5197	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> LiO <sub>6</sub>	3,3	[2 MO + 2 Ox + Li] <sup>+</sup>
629,5326	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> LiO <sub>6</sub>	-1,0	[2 MO + 2 Ox + Li] <sup>+</sup>
631,5488	C <sub>38</sub> H <sub>72</sub> LiO <sub>6</sub>	-0,2	[2 MO + 2 Ox + Li] <sup>+</sup>
643,5135	C <sub>38</sub> H <sub>68</sub> LiO <sub>7</sub>	1,6	[2 MO + 3 Ox + Li] <sup>+</sup>
645,5297	C <sub>38</sub> H <sub>70</sub> LiO <sub>7</sub>	2,3	[2 MO + 3 Ox + Li] <sup>+</sup>

**Tableau 4** : Espèces principales identifiées sur les spectres ESI-MS de l'oléate de méthyle après 20 min d'irradiation

Les ions à  $m/z$  317, 319, 351 et 379 (tableau 4) correspondent aux molécules d'esters oxydées dont les structures ont déjà été présentées dans la partie II.2.3. L'ion à  $m/z$  505 correspond, quant à lui, à un adduit covalent entre l'ester et un produit d'ozonolyse d'ester.

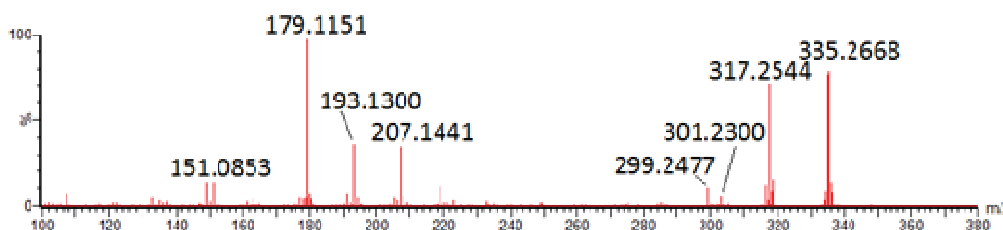
Le spectre MS de l'oléate de méthyle après 20 min d'irradiation présente des molécules hautement oxydées pouvant s'expliquer par la présence de l'acide linoléique diinsaturé dans l'acide oléique de départ, dont la pureté n'est, rappelons-le, que de 90%. Ces espèces n'ont pas été observées pour ME (l'acide élaïdique de départ étant pur à 99%).

Les spectres ESI-MS montrent également la présence d'ions dans la gamme de masse 585-645  $m/z$  (tableau 4) pouvant correspondre soit à des produits de dimérisation, soit à des agrégats non covalents formés en ESI. Les résultats des expériences de LC-MS et MS/MS menées en complément sont en faveur de l'hypothèse du processus d'agrégation.

Pour simplifier, nous discuterons de la structure des ions d'intérêt détectés sans distinction de leur origine (ME ou MO), la seule différence entre ME et MO étant la configuration de leur double liaison.

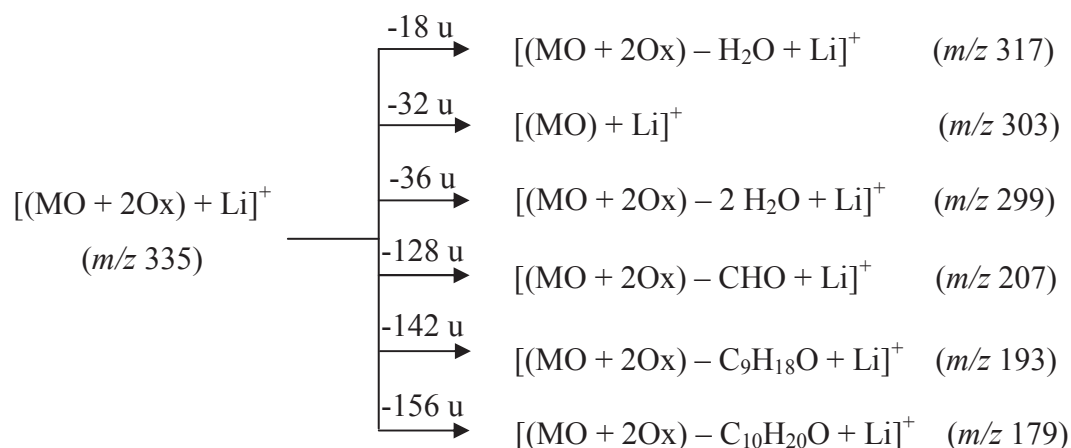
### III.2.2.1. Etude MS<sup>2</sup> de l'ion à $m/z$ 335

L'analyse MS<sup>2</sup> de l'ion à  $m/z$  335 correspondant à l'adduit lithié de l'oléate de méthyle doublement oxydé (MO + 2 Ox) est présentée sur la figure 26.



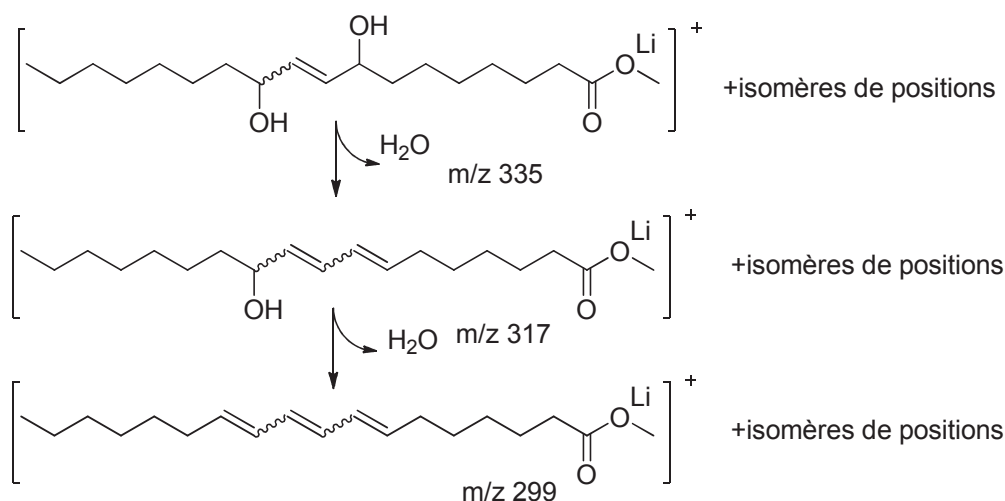
**Figure 26 :** Spectre MS<sup>2</sup> de l'ion à  $m/z$  335  $[(MO + 2 Ox) + Li]^+$

Les ions produits détectés en MS-MS à  $m/z$  317, 299 et 303 correspondent respectivement à deux pertes successives d'eau et à la perte d'une molécule de dioxygène.

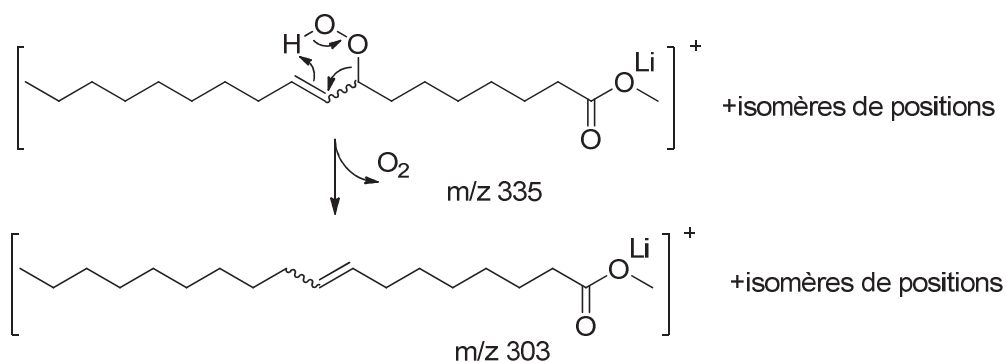


Les pertes successives d'eau s'expliquent par la structure diol proposée figure 27 alors que la perte d'oxygène ne peut se produire qu'à partir de la structure de l'hydroperoxyde de la figure 28. Par conséquent, il semble que l'ion à  $m/z\ 335$  présente deux isomères : un diol et un peroxyde.

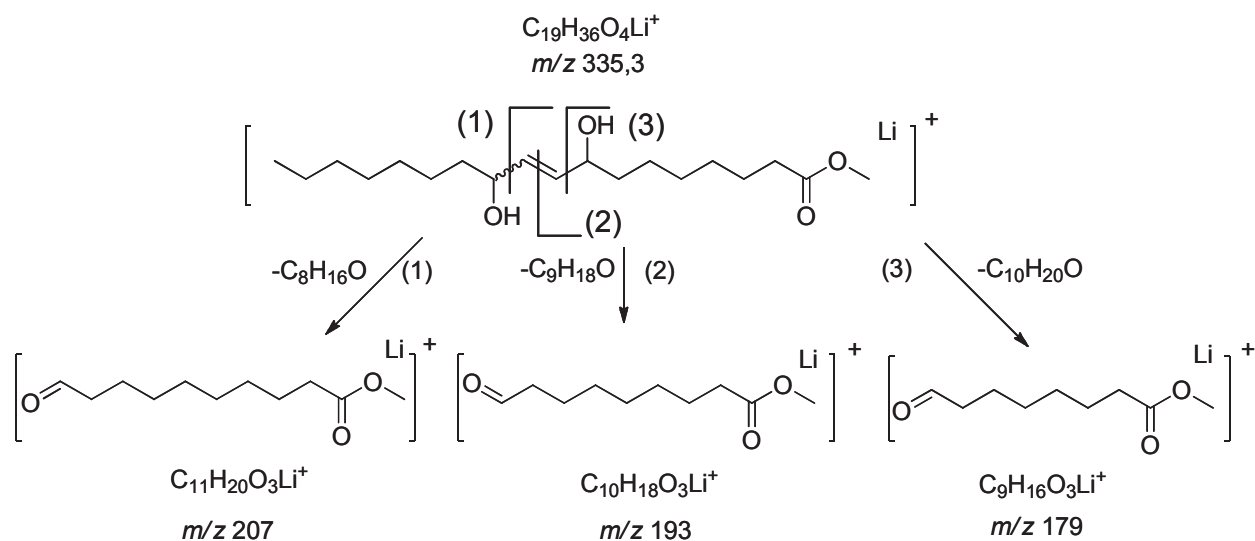
Les ions produits détectés en MS-MS à  $m/z\ 207$ ,  $193$  et  $179$  correspondent respectivement à des pertes de molécules neutres qui peuvent être issues de la fragmentation de l'ion précurseur à  $m/z\ 335$  au niveau des liaisons  $C_{10}-C_{11}$ ,  $C_9-C_{10}$  et  $C_8-C_9$  respectivement (figure 29).



**Figure 27** : Proposition de mécanisme pour l'obtention des ions à  $m/z\ 317$  et  $299$



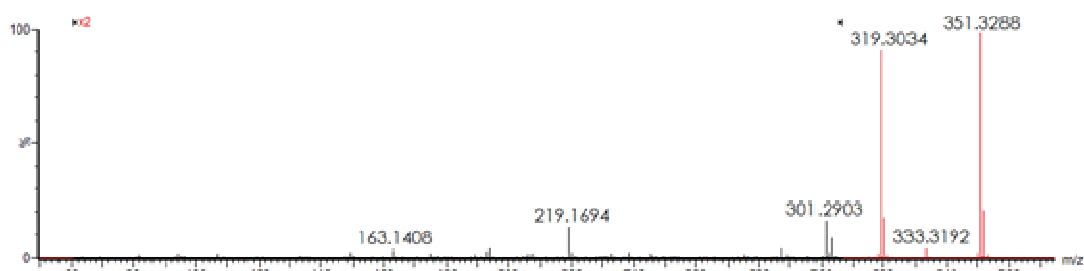
**Figure 28** : Proposition de mécanisme pour l'obtention de l'ion à  $m/z \text{ 303}$



**Figure 29** : Proposition de fragmentation pour l'obtention des ions à  $m/z \text{ 179, 193 et 207}$

### III.2.2.2. Etude $\text{MS}^2$ de l'ion à $m/z \text{ 351}$

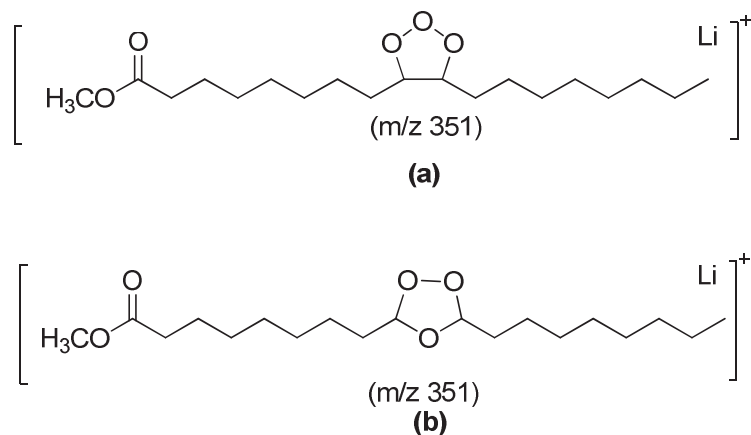
L'analyse  $\text{MS}^2$  de l'ion à  $m/z \text{ 351}$  correspondant à l'adduit lithié de l'oléate de méthyle triplement oxydé ( $\text{MO} + 3 \text{ Ox}$ ) est présentée sur la figure 30.



**Figure 30** : Spectre  $\text{MS}^2$  de l'ion à  $m/z \text{ 351}$   $[(\text{MO} + 3 \text{ Ox}) + \text{Li}]^+$



Compte tenu de la formule brute déterminée par mesure de masse précise (HRMS) pour  $m/z$  351, des hypothèses de structures sont proposées en figure 31 et correspondent soit au trioxyrane (figure 31a), soit à un isomère monozonide (figure 31b).

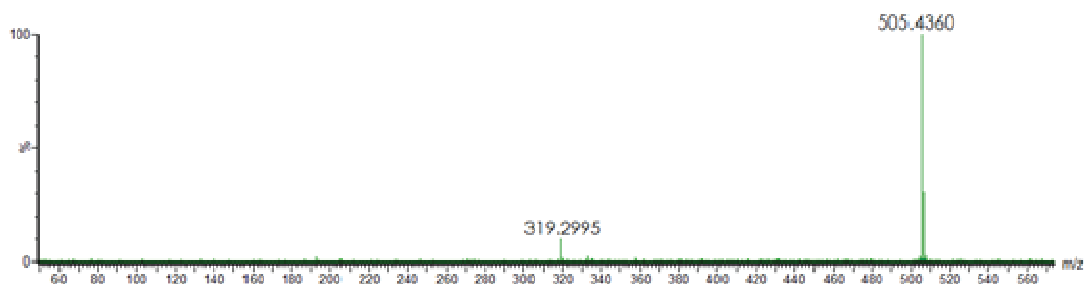


**Figure 31** : Structures possibles pour l'ion à  $m/z$  351 : (a) trioxyrane et (b) monozonide

La présence de cet ion à  $m/z$  351 confirme la possibilité d'ozonolyse des esters gras durant la réaction sous UV et permet d'expliquer la détection de l'ion à  $m/z$  505.

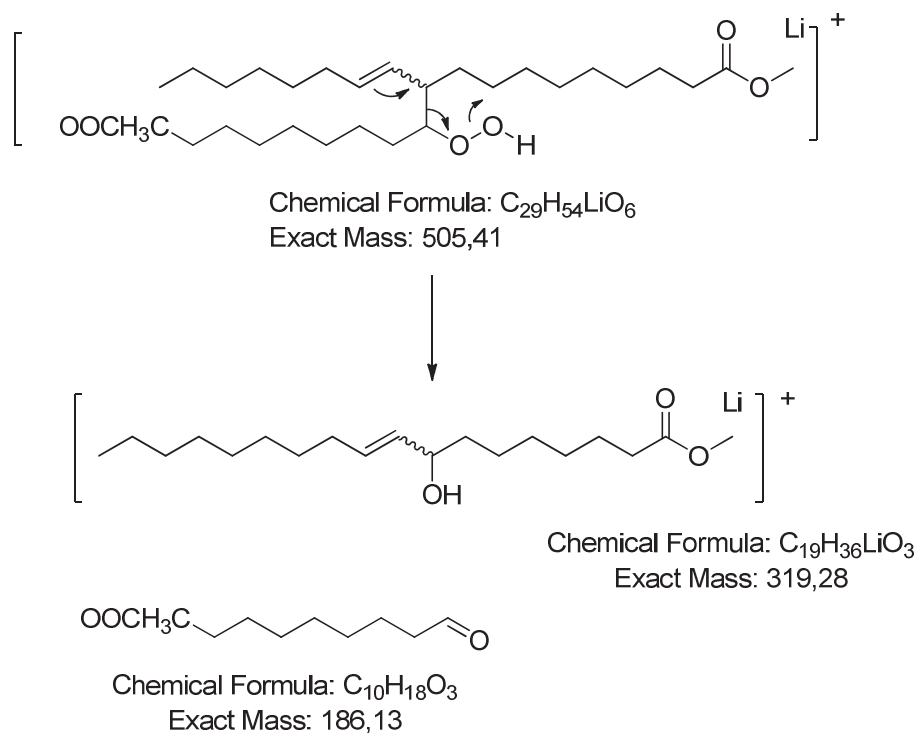
### III.2.2.3. Etude $MS^2$ de l'ion à $m/z$ 505

La figure 32 présente le spectre  $MS^2$  de l'ion précurseur à  $m/z$  505 dont l'existence confirme la réaction entre le zwitterion **D** (figure 23) et l'ester gras.



**Figure 32** : Spectre  $MS^2$  de l'ion à  $m/z$  505  $[(ME + D) + Li]^+$

La fragmentation de l'adduit lithié  $m/z$  505 conduit à un ion produit à  $m/z$  319 issu de la perte de neutre d'aldéhyde selon le mécanisme de la figure 33.



**Figure 33** : Mécanisme de fragmentation de l'ion à  $m/z$  505

Dans le cas de l'échantillon de MO de faible pureté, l'addition de zwitterion est également possible à partir de l'ester MLn et conduit à l'ion à  $m/z$  503,3926.

### III.3. Conclusion sur la photo-oxydation des molécules modèles

L'ensemble des analyses réalisées dans cette étude confirme la photo-oxydation de la double liaison des esters mono-insaturés sous UV. Par spectrométrie de masse, nous avons pu identifier les produits d'oxydation primaires (hydroperoxydes) mais aucune espèce dimérique résultant de l'établissement d'une liaison covalente entre 2 molécules d'esters gras n'a été détectée. En revanche, de nombreux produits secondaires ont été identifiés (alcool, aldéhyde, trioxyrane, monozonide). Certains d'entre eux confirment en particulier l'existence de réaction d'ozonolyse des esters gras insaturés sous UV. La lampe utilisée ne favorisant pas la formation d'ozone,<sup>27</sup> ces produits d'ozonolyse sont une preuve indirecte de la formation de  $^1O_2$  par décomposition des hydroperoxydes sous irradiation, comme mentionné dans la littérature. L'ozonolyse engendre une coupure des groupements éthyléniques, générant notamment des zwitterions qui peuvent se lier de façon covalente à un ester gras insaturé, comme le confirme la présence de l'ion à  $m/z$  505. Ceci est extrêmement important et

intéressant puisque cela signifie que, si on transpose ces résultats à l'échelle des triglycérides, des couplages sont possibles entre ces molécules. En d'autres termes, si on augmente le degré d'insaturation des molécules, il y a une forte probabilité de créer des liaisons de réticulation par oxydation.

Les produits issus de l'oxydation sous UV des esters gras insaturés étant identifiés, nous allons maintenant nous intéresser à la réaction thiol-ène photoamorcée.

#### **IV. Etude de la réaction thiol-ène photoamorcée sous air**

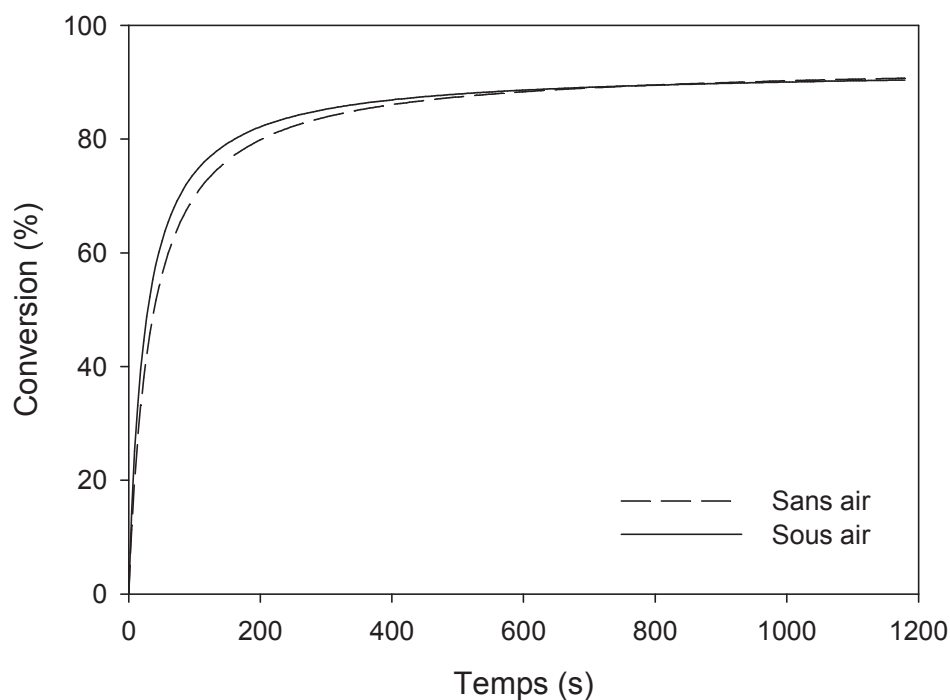
L'étude a été réalisée dans les conditions d'irradiation optimisées déterminées dans le chapitre 2 et avec un thiol monofonctionnel.

Le mélange dodécane-thiol + ester gras a donc été irradié recouvert ou non d'un film de polyéthylène sous un rayonnement polychromatique dont l'intensité, mesurée à 365 nm au niveau de l'échantillon, est égale à 120 mW/cm<sup>2</sup>. Comme précisé précédemment, les expériences ont été réalisées sur les deux isomères de configuration (MO et ME non préalablement oxydés) mais les résultats seront présentés indifféremment sur l'un ou l'autre de ces isomères.

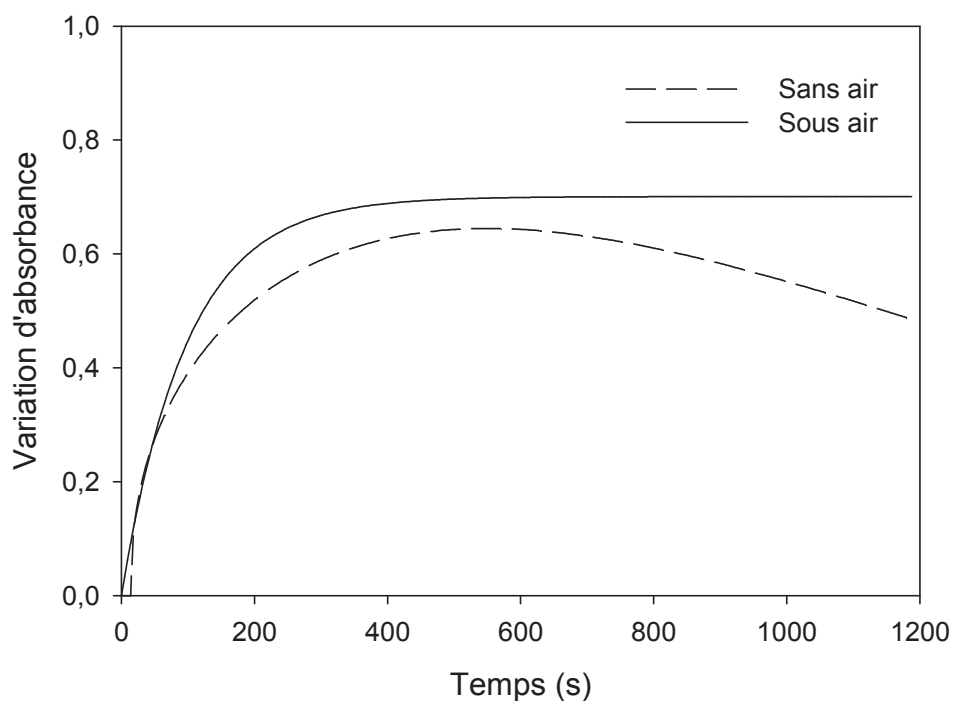
##### **IV.1. Suivi cinétique de la réaction par spectroscopies IR-TF et RMN <sup>1</sup>H**

###### *IV.1.1. Réactivité comparée de l'oléate et de l'élaidate de méthyle non oxydés dans la réaction thiol-ène photoamorcée*

Quel que soit l'isomère considéré, les cinétiques de disparition des doubles liaisons sont quasiment les mêmes en présence ou non de l'oxygène de l'air (figure 34). Au bout de 20 min d'irradiation, la conversion des doubles liaisons s'élève à 90% pour l'oléate de méthyle et à 60% pour son isomère de configuration (annexe III.7.), cette différence pouvant à nouveau s'expliquer par la présence de MLn dans l'échantillon de MO. Ces cinétiques sont également beaucoup plus rapides que celles présentées figure 18 en raison de la réaction avec le thiol.



**Figure 34 :** *Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de conversion de la double liaison dans le mélange oléate de méthyle + 0,5 équivalent de dodécane-thiol sous rayonnement polychromatique*



**Figure 35 :** *Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH dans le mélange oléate de méthyle + 0,5 équivalent de dodécane-thiol sous rayonnement polychromatique*

Ester gras + dodécane-thiol	Irradiation	Conversion (%)		
		-CH <sub>2</sub> -SH	-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-	-CH=CH-
Oléate de méthyle	Sous PE	6,7	40,4	5,7
	Sous air	31,0	75,0	20,5
Elaïdate de méthyle	Sous PE	51,0	-	28,8
	Sous air	70,2	-	49,5

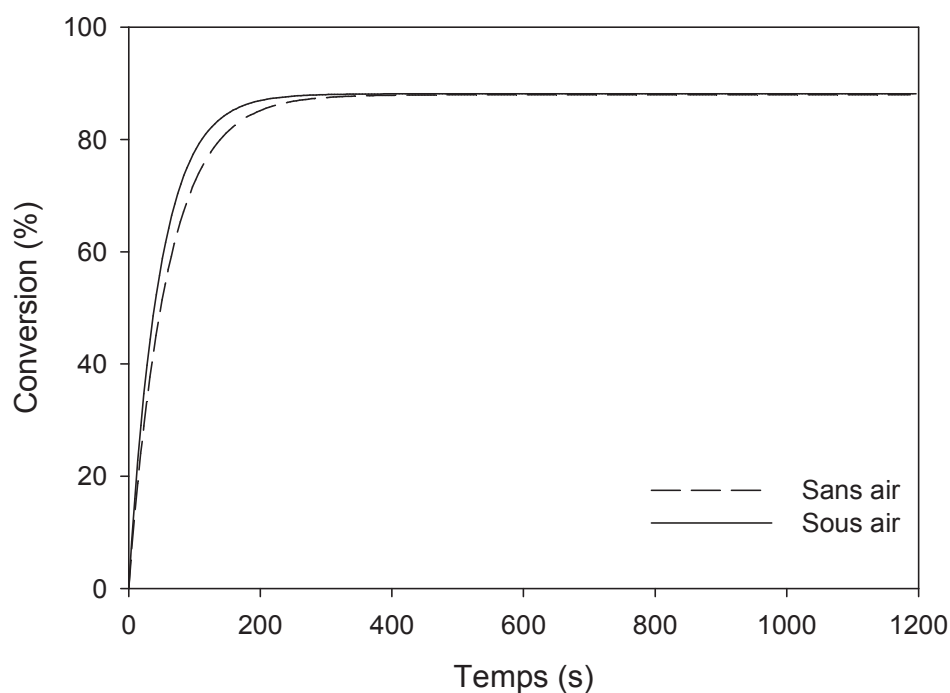
**Tableau 5** : Analyse des échantillons irradiés par RMN <sup>1</sup>H

En ce qui concerne les fonctions -OH/-OOH (figure 35), les cinétiques de formation et de décomposition des hydroperoxydes sont sensiblement identiques en l'absence d'air, avec ou sans thiol (figure 19).

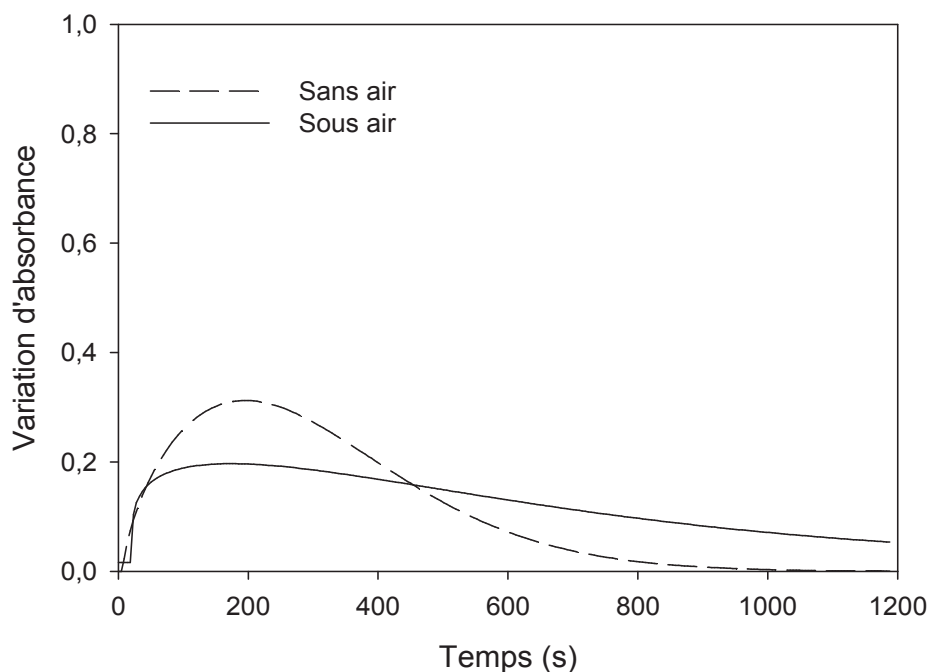
Ces mêmes échantillons irradiés ont été analysés par RMN <sup>1</sup>H dans CDCl<sub>3</sub> afin de déterminer la conversion finale des doubles liaisons éthyléniques et surtout des fonctions thiol (tableau 5). Elles montrent que la présence d'oxygène est bénéfique à la réaction thiol-ène.

#### *IV.1.2. Réactivité comparée de l'oléate de méthyle non oxydé et oxydé dans la réaction thiol-ène photoamorcée*

Les échantillons A (non oxydé) et B (oxydé après stockage 3 mois à l'air) d'oléate de méthyle présentés au début de la partie III ont été mélangés avec 0,5 équivalent de dodécane-thiol et irradiés dans les conditions précédemment décrites. Les figures 36 et 37 présentent, respectivement, l'évolution de la conversion de la double liaison en configuration *cis* et de la variation d'absorbance à 3550 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la formation des groupements -OH/-OOH en fonction du temps.



**Figure 36 :** Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de conversion de la double liaison dans le mélange oléate de méthyle oxydé (échantillon B) + 0,5 équivalent de dodécane-thiol sous rayonnement polychromatique



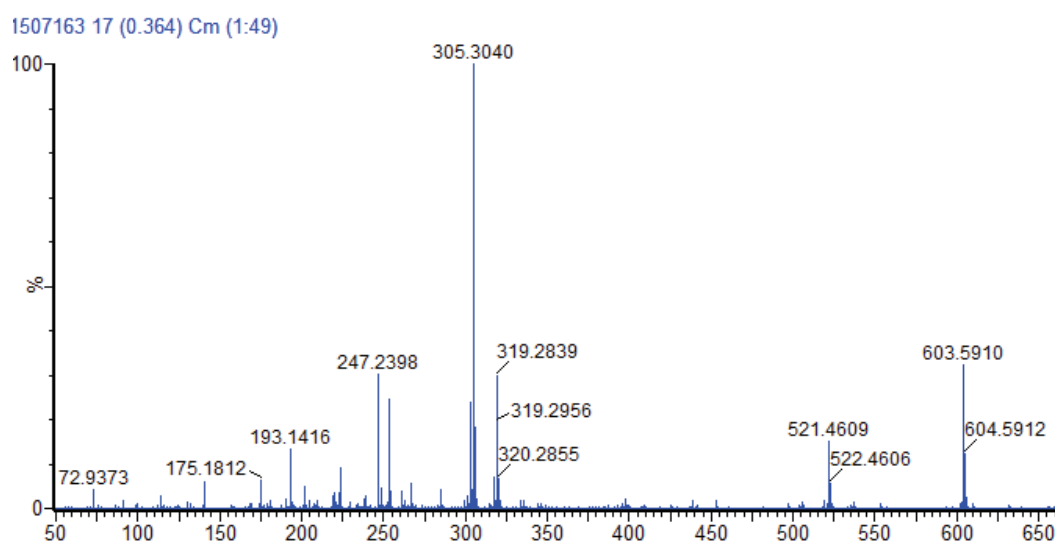
**Figure 37 :** Influence de l'oxygène de l'air sur la cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH dans le mélange oléate de méthyle oxydé (échantillon B) + 0,5 équivalent de dodécane-thiol sous rayonnement polychromatique

L'oxydation préalable de l'oléate de méthyle ne modifie pas la cinétique de conversion des doubles liaisons en présence de thiol. En revanche, la croissance des fonctions –OH/-OOH est beaucoup moins prononcée et la décroissance apparaît beaucoup plus rapidement comparé à l'échantillon non oxydé (figure 35). Ceci peut s'expliquer par la réaction thiol-ène qui consomme les doubles liaisons non oxydées, celles-ci étant par conséquent moins disponibles pour subir une oxydation complémentaire.

## IV.2. Caractérisation des produits par spectrométrie de masse

### IV.2.1. Etude du stéarate de méthyle (MS)

Le mélange stéarate de méthyle (MS) + dodécane-thiol irradié pendant 20 min en présence d'oxygène a été analysé par ESI/MS. Le spectre obtenu est présenté figure 38.



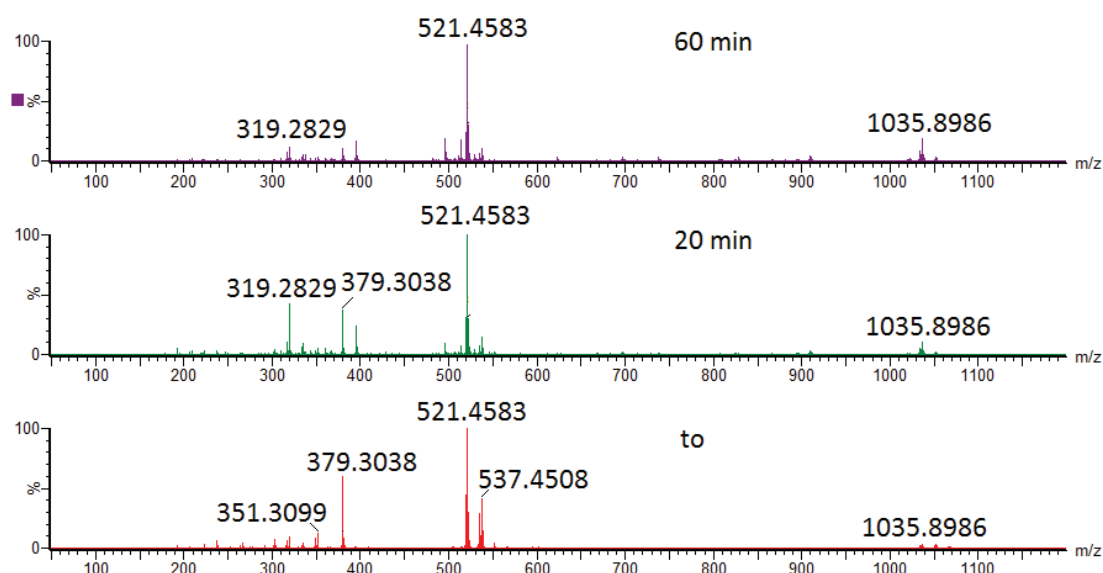
**Figure 38** : Spectre HRMS du mélange stéarate de méthyle + dodécane-thiol après 20 min d'irradiation

L'ion à  $m/z$  305 correspond à l'ion  $[MS + Li]^+$ . L'espèce  $[(MS)_2 + Li]^+$  à  $m/z$  603 est un agrégat non covalent formé dans la source du spectromètre de masse au cours du processus d'ionisation *electrospray*. En effet, nous avons vérifié que, d'une part, son intensité de l'ion variait en fonction de la tension de cône, ce qui est typique d'un agrégat non covalent, et d'autre part, sa dissociation (MS-MS) conduit uniquement à l'ion  $[MS + Li]^+$ .

L'acide stéarique étant un acide gras saturé, aucun produit d'oxydation ou de réaction thiol-ène n'est attendu. La présence des ions à  $m/z$  319 et 521 montre que le produit pur à 99% contient en fait des traces de MO qui peut subir une oxydation (produit à  $m/z$  319) ou une addition thiol-ène (produit à  $m/z$  521).

#### IV.2.2. Etude des esters d'acides gras insaturés (ME et MO/MLn)

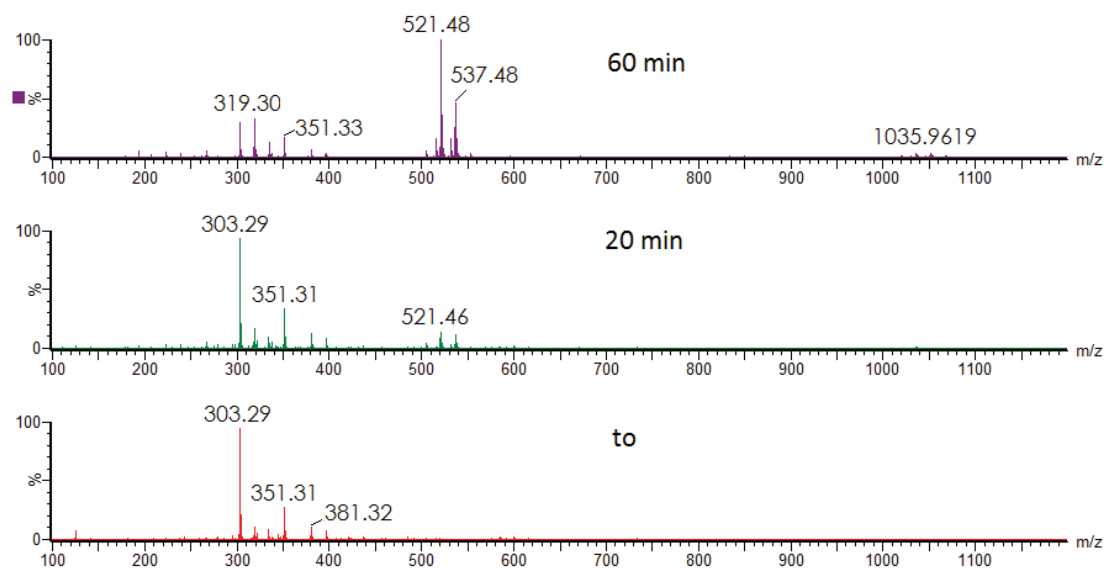
La réaction thiol-ène a été étudiée avec les deux isomères à disposition. Le mélange ester + dodécane-thiol a été irradié dans les conditions habituelles à différents temps. Les spectres obtenus sont présentés sur les figures 39 et 40.



**Figure 39 :** Spectre HRMS du mélange oléate de méthyle + dodécane-thiol à différents temps d'irradiation sous air

Les suivis par ESI-MS mettent tout d'abord en évidence que l'intensité des ions correspondant aux différentes formes oxydées ou non des esters gras ( $m/z$  303, 319, 335 et 351) diminue lorsque le temps d'irradiation augmente. Par ailleurs, ces spectres montrent également l'apparition d'ions à  $m/z$  521 (le plus abondant) et 537 dont l'intensité relative augmente au cours du temps jusqu'à environ 60 min d'irradiation. Ces ions peuvent être des adduits lithiés des produits d'addition sous UV du thiol sur les esters mono- et dioxydés ( $[MO \text{ ou } ME + Ox + DT + Li]^+$  et  $[MO \text{ ou } ME + 2 \text{ Ox} + DT + Li]^+$ ).





**Figure 40 :** Spectres ESI-MS du mélange élaïdate de méthyle + dodécane-thiol à différents temps d'irradiation sous air

Le tableau 6 répertorie les espèces identifiées sur le spectre ESI-MS au bout de 20 min d'irradiation. L'agrandissement de la zone 700-800  $m/z$  permet également l'observation d'un ion à  $m/z$  737 correspondant au produit de terminaison avec addition de deux thiols ( $[MO$  ou  $ME + 2 DT) + Li]^+$ ). Enfin, l'ion à  $m/z$  1035 est un agrégat dimérique du produit d'addition thiol-ène probablement issu d'un processus d'agrégation, comme déjà discuté précédemment.

On peut également noter que le produit majoritaire est issu de l'addition thiol-ène sur une forme oxydée des esters gras, même lorsque l'ester de départ n'est pas oxydé (cas de ME), ce qui laisse penser que l'oxydation favorise l'addition d'une molécule de thiol.

Comme précédemment, nous allons discuter de la structure des ions d'intérêt détectés sans distinction de leur origine (ME ou MO).

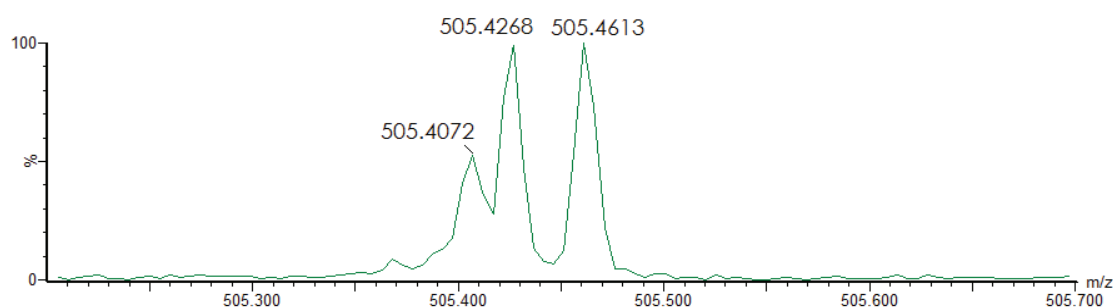
<i>m/z</i>	Formules brutes	$\Delta$ (ppm)	Espèces envisagées
395,3153	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> LiO <sub>3</sub> S	-4,6	Fragment de 521,4583
497,4367	C <sub>31</sub> H <sub>61</sub> O <sub>2</sub> S	-5,0	[MO + DT - 2 H + H] <sup>+</sup>
505,4613	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> LiO <sub>2</sub> S	-3,6	[MO + DT + Li] <sup>+</sup>
521,4583	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> LiO <sub>3</sub> S	0,6	[MO + DT + Ox + Li] <sup>+</sup>
537,4508	C <sub>31</sub> H <sub>62</sub> LiO <sub>4</sub> S	-3,9	[MO + DT + 2 Ox + Li] <sup>+</sup>
737,6119	C <sub>43</sub> H <sub>86</sub> LiO <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	-1,2	[MO + 2 DT + 2 Ox + Li] <sup>+</sup>
827,7172	C <sub>50</sub> H <sub>99</sub> O <sub>6</sub> S	1,2	[MO + DT + Zwitterion + H] <sup>+</sup>
909,7615	C <sub>53</sub> H <sub>106</sub> LiO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	2,6	[2MO + 2 DT + Li] <sup>+</sup>
1021,8847	C <sub>61</sub> H <sub>122</sub> LiO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	0,4	[MO + AO + 2 DT + Li] <sup>+</sup>
1035,8986	C <sub>62</sub> H <sub>124</sub> LiO <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	-8,0	[2 (MO + DT) + Li] <sup>+</sup>
1051,8945	C <sub>62</sub> H <sub>124</sub> LiO <sub>7</sub> S <sub>2</sub>	-0,4	[2 (MO + DT) + Ox + Li] <sup>+</sup>
1236,0536	C <sub>74</sub> H <sub>148</sub> LiO <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	-5,0	[2 (MO + DT) + DT + Li] <sup>+</sup>
1252,0574	C <sub>74</sub> H <sub>148</sub> LiO <sub>7</sub> S <sub>3</sub>	2,2	[2 (MO+DT) + DT + Ox + Li] <sup>+</sup>
1536,3124	C <sub>92</sub> H <sub>184</sub> LiO <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	-9,0	[2(MO+DT) + AO + DT + Li] <sup>+</sup>
1550,3389	C <sub>93</sub> H <sub>186</sub> LiO <sub>9</sub> S <sub>3</sub>	-1,9	[3 (MO + DT) + Li] <sup>+</sup>
1566,3333	C <sub>93</sub> H <sub>186</sub> LiO <sub>10</sub> S <sub>3</sub>	-2,2	[3 (MO + DT) + Ox + Li] <sup>+</sup>

**Tableau 6 :** *Espèces principales identifiées sur les spectres ESI-MS du mélange oléate de méthyle +dodécane-thiol après 20 min d'irradiation*

#### IV.2.2.1. Etude MS<sup>2</sup> de l'ion à *m/z* 505

L'ion à *m/z* 505,4613 attendu est l'adduit lithié du produit d'addition thiol-ène. Sa présence a été vérifiée par mesure de masse précise. Cependant, les analyses HRMS et IMS montrent la présence d'autres espèces isobares à *m/z* 505,4072 et *m/z* 505,4268. Ainsi, le milieu réactionnel s'avère contenir plusieurs espèces isobares dont le produit thiol-ène d'oléate de méthyle, le produit d'addition du zwitterion **D** sur l'ester ou encore le produit

d'addition du thiol sur l'acide oléique oxydé ; ces ions sont détectés à  $m/z$  505,4613,  $m/z$  505,4072 et  $m/z$  505,4268, respectivement (figure 41 et tableau 7).

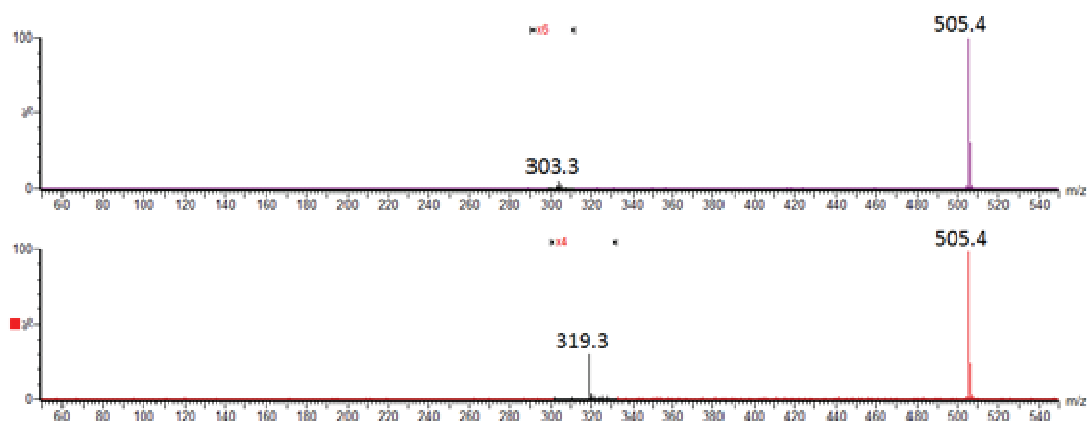


**Figure 41** : Extrait de spectre HRMS de ME+DT irradié pendant 120 min

$m/z$ expérimental	$m/z$ calculé	$\Delta$ (ppm)	Formules brutes
505,4072	505,4080	-1,6	$C_{29}H_{54}LiO_6$
505,4268	505,4267	0,2	$C_{30}H_{58}LiO_3S$
505,4613	505,4631	0,5	$C_{31}H_{62}LiO_2S$

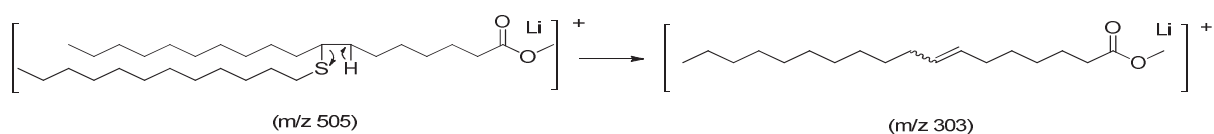
**Tableau 7** : Composition élémentaire des ions isobares à  $m/z$  505 déterminée par mesure de masse précise

Des expériences de MS-MS ont par ailleurs permis de confirmer ces identifications. Ainsi, le spectre ESI-MS<sup>2</sup> (figure 42) montre un ion produit majoritaire à  $m/z$  319 qui s'explique par la perte d'un aldéhyde selon le mécanisme présenté figure 33. Cet ion est cohérent avec la présence du produit d'addition du zwitterion sur l'ester gras ( $m/z$  505,4072) et est particulièrement informatif puisqu'il indique que l'addition de la molécule de thiol a eu lieu sur l'atome de carbone C<sub>10</sub> de la chaîne acyle de l'ester gras. Un ion  $m/z$  à 193 correspondant à l'adduit lithié [D+Li]<sup>+</sup> est également détecté.



**Figure 42 :** Spectre ESI/MS<sup>2</sup> des ions isobares à  $m/z$  505,4 après séparation par IMS

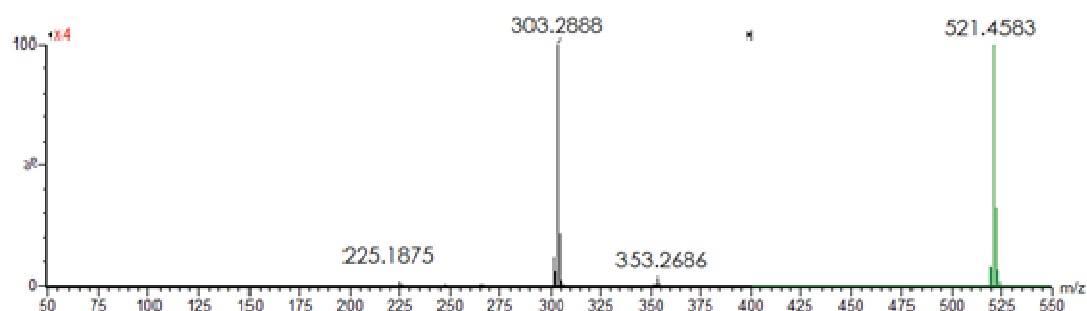
Dans le cas du produit d'addition thiol-ène ( $m/z$  505,4613 ou  $m/z$  505,4268), c'est l'ion produit à  $m/z$  303 qui est détecté suite à la perte d'un neutre de 202 u correspondant au thiol (figure 43).



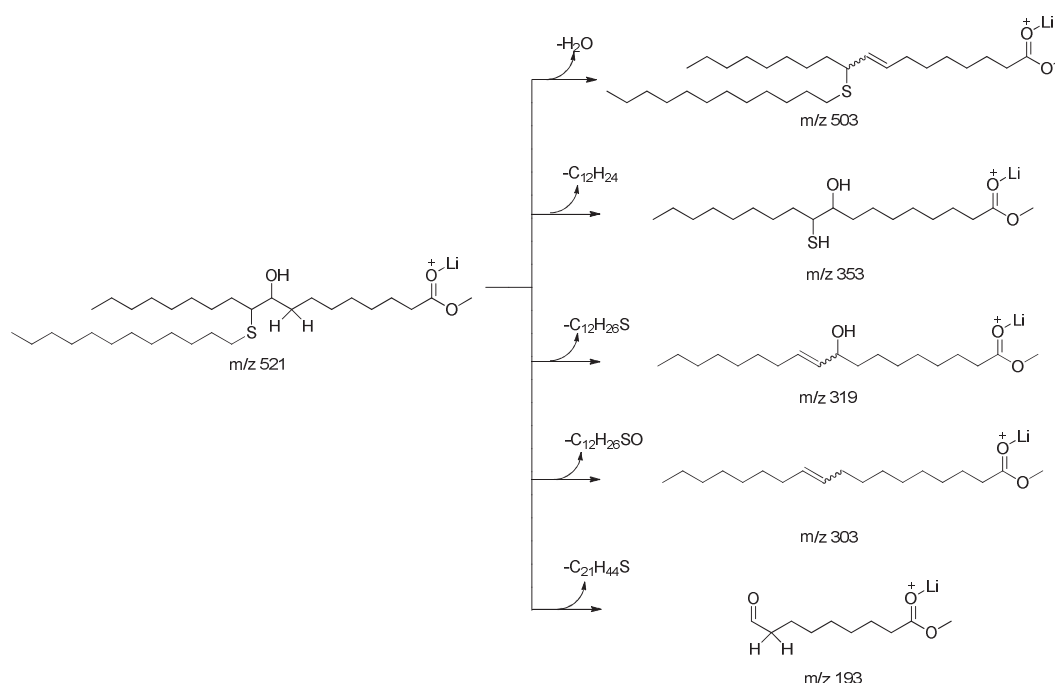
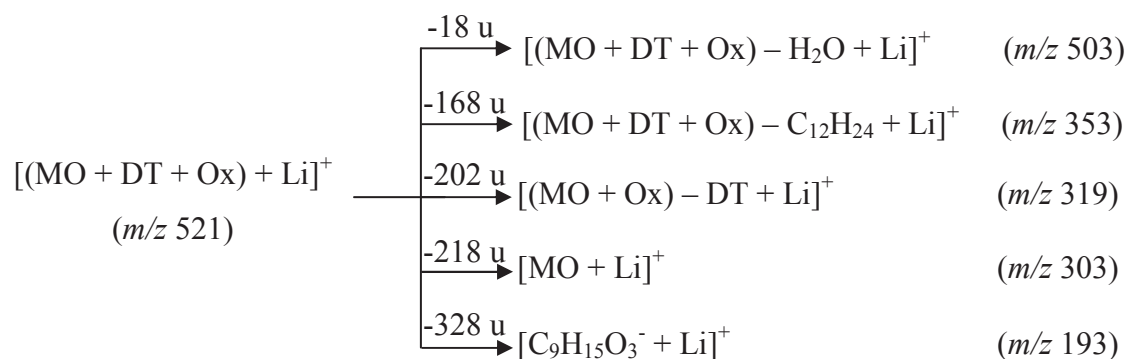
**Figure 43 :** Mécanisme de réarrangement à quatre centres permettant l'obtention de l'ion à  $m/z$  303 correspondant à l'ester de méthyle monoinsaturé

#### IV.2.2.2. Etude MS<sup>2</sup> de l'ion à $m/z$ 521

Le spectre ESI/MS<sup>2</sup> de l'ion à  $m/z$  521, espèce majoritaire du spectre ESI-MS, est reporté figure 44.



**Figure 43 :** Spectre ESI/MS<sup>2</sup> de l'ion à  $m/z$  521

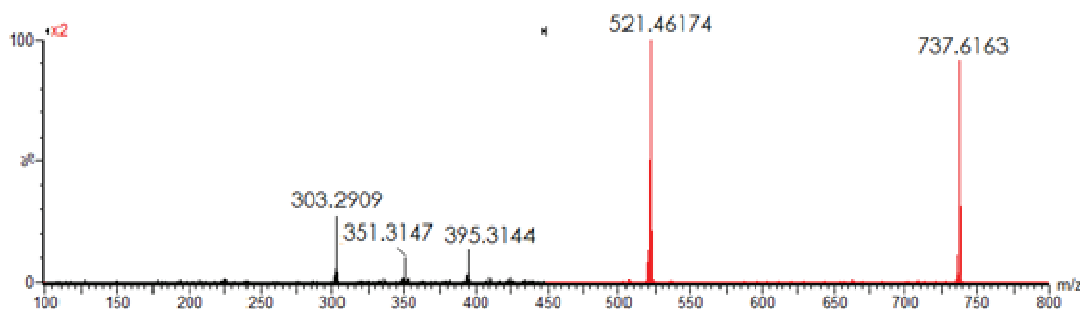


**Figure 45** : Fragmentation de l'ion  $m/z$  521 issu de la réaction thiol-ène sous UV

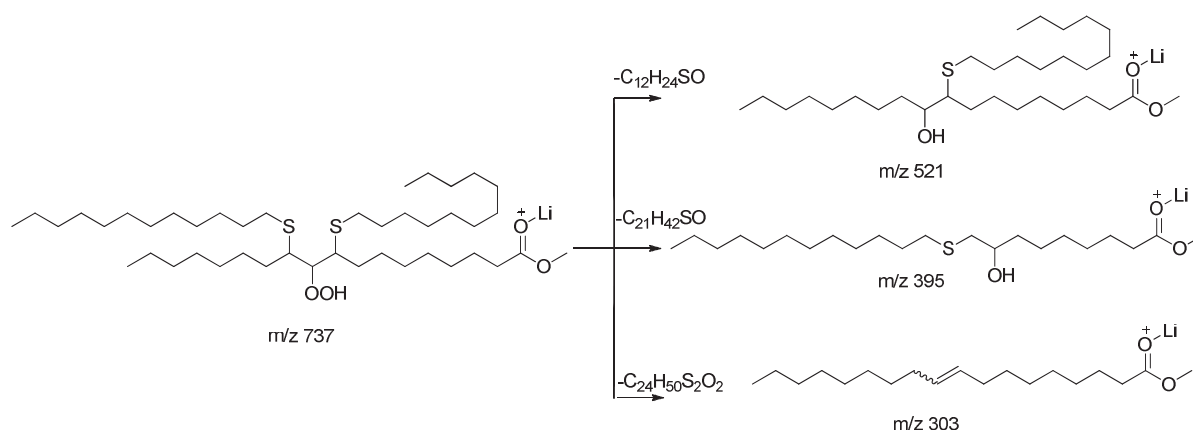
Les ions produits détectés en MS-MS à  $m/z$  503, 353, 319, 303 et 193 correspondent respectivement à la perte d'une molécule d'eau, d'une molécule d'alcène ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ), d'une molécule de dodécane-thiol, et de neutres de structures plus complexes comme expliqué par la figure 45.

#### IV.2.2.3. Etude $\text{MS}^2$ de l'ion à $m/z$ 737

Le spectre ESI/ $\text{MS}^2$  de l'ion à  $m/z$  737 est reporté figure 46. Les ions produits détectés à  $m/z$  521, 395 et 303 peuvent être expliqués par les pertes de neutres de structures complexes comme expliqué par la figure 47.



**Figure 46 :** Spectre  $MS^2$  de l'ion à  $m/z$  737



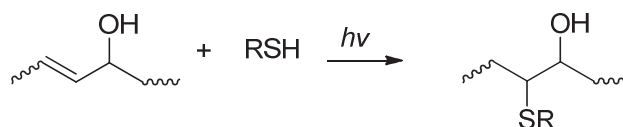
**Figure 47 :** Fragmentation de l'ion  $m/z$  737 issu de la réaction thiol-ène sous UV

## Conclusion

Les analyses réalisées sur les différents échantillons d'esters gras soumis à l'irradiation UV ont permis de mettre en évidence la formation de divers produits d'oxydation, dont des époxydes, des peroxydes, ainsi que des zwitterions qui peuvent participer à la réticulation des molécules de triglycérides en présence d'oxygène.

Lors de l'irradiation des esters gras en présence de dodécane-thiol, l'addition du thiol sur les esters gras insaturés a été mise en évidence. Cependant des produits d'addition de thiol sur les formes oxydées de ces esters ont également été observés. L'étude par spectrométrie de masse a en particulier montré que le produit majoritaire issu de l'addition thiol-ène (adduit lithié  $m/z$  521) est sur une forme oxydée des esters gras, même lorsque l'ester de départ n'est

pas oxydé. Cette oxydation peut provenir de la formation d'un alcool issu de la décomposition d'un hydroperoxyde. Le thiol peut alors ensuite attaquer la double liaison pour donner le produit d'addition suivant :



**Figure 48** : Schéma de la réaction d'addition thiol-ène d'un ester gras oxydé sous UV

En conclusion, les réactions d'oxydation et d'addition thiol-ène peuvent avoir lieu simultanément sur les esters gras insaturés pendant l'irradiation sous UV. L'oxydation de l'ester sous UV et/ou la présence d'espèces préalablement oxydées favorisent fortement l'addition du thiol sur les insaturations des chaînes grasses. Après addition thiol-ène, l'oxydation est toutefois fortement ralentie. Enfin, nous n'avons pas mis en évidence l'existence d'une réaction de propagation entre les groupements ène.

Tous ces résultats nous permettent de mieux comprendre pourquoi, dans le cadre des travaux présentés dans le chapitre 2, nous arrivons à préparer des films à base d'huile de lin sous UV avec des temps de réaction faibles, sans photoamorceur et avec une faible quantité de thiol. Pour finir, l'oxydation des huiles (au cours de leur stockage et pendant l'irradiation) n'est pas un inconvénient pour notre système mais est au contraire très bénéfique.

## Références

- <sup>1</sup> O. Zovi, L. Lecamp, C. Loutelier-Bourhis, C.M. Lange, C. Bunel, *A solventless synthesis process of new UV-curable materials based on linseed oil*. Green Chem., **13** (2011), 1014-1022
- <sup>2</sup> M. Lazzari, O. Chiantore, *Drying and oxidative degradation of linseed oil*. Polym. Degrad. Stab., **65** (1999), 303-313
- <sup>3</sup> A.W. Girotti, *Photobiology School: Photodynamic lipid peroxidation in biological systems*. Photochem. Photobio., **51** (1990), 497-509
- <sup>4</sup> A.W. Girotti, *Photosensitized oxidation of membrane lipids: reaction pathways, cytotoxic effects, and cytoprotective mechanisms*. J. Photochem. Photobio. B: Biology, **63** (2001), 103-113
- <sup>5</sup> N.A. Porter, R.A. Wolf, E.M. Yarbro, H. Weenen, *The autooxidation of arachidonic acid: Formation of their proposed SRS-A intermediate*. Biochem. Biophys. Res. Commu, **89** (1979), 1058-1064
- <sup>6</sup> A.L. Kerrihard, R.B. Pegg, A. Sarkar, B.D. Craft, *Update on the methods for monitoring UFA oxidation in food products*. Eur. J. Lipid. Sci. Technol., **117** (2015), 1-14
- <sup>7</sup> D.B. Min, T.H. Smouse, *Flavor chemistry of fats and oils*. Am. Oil. Chem. Soc., Champaign, IL(1985), 1-37
- <sup>8</sup> E.N. Frankel, *Lipid Oxidation*. The Oily Press, Dundee, U.K., 1998, p 19, 43-54
- <sup>9</sup> G.G. Pereira, R.M. Alberici, G.D. Fernandes, I.B.S. Cunha, M.E. Eberlin, M.C. Dobarganes, R.J. Daroda, D. Barrera-Arelano, *Ambient sonic-spray ionization spectrometry for rapid monitoring of secondary oxidation products in biodiesel*. Eur. J. Lipid. Sci. Technol., **116** (2014), 952-960
- <sup>10</sup> D.A. Pratt, K.A. Tallman, N.A. Porter, *Free radical oxidation of polyunsaturated lipids ; New mechanistic insights and the development of peroxy radical clocks*. Accounts of Chemical research, **44** (2011), 458-467
- <sup>11</sup> J.R. Lowe, N.A. Porter, *Preparation of an unsymmetrically labeled allylic hydroperoxide and study of its allylic peroxy radical rearrangement*. J. Am. Chem. Soc., **119** (1997), 11534-11535
- <sup>12</sup> A.R. Brash, *Autoxidation of methyl linoleate: identification of the bis-allylic 11-hydroperoxide*. Lipids, **35** (2000), 947-952



- 13 D.A. Pratt, J.H. Mills, N.A. Porter, *Theoretical calculations of carbon-oxygen bond dissociation enthalpies of peroxy radicals formed in the autoxidation of lipids*. J. Am. Chem. Soc, **125** (2003), 5801-5810
- 14 G.N. Lewis, *The magnetochemical theory*. Chem. Rev, **1** (1924), 231-248
- 15 H. Kautsky, H. De Bruijn, *The explanation of the inhibition of photo-luminescence of fluorescent systems by oxygen: the formation of active, diffusing oxygen molecular by sensitization*. Naturwissenschaften, **19** (1931), 1043
- 16 C.S. Foote, S. Wexler, *Olefin oxidation with excited singlet molecular oxygen*. J. Am. Chem. Soc, **86** (1964), 3879-3880
- 17 J. Regensburger, T. Maisch, A. Knak, A. Gollmer, A. Felgenträger, K. Lehner, W. Bäuml, *UVA irradiation of fatty acids and their oxidized products substantially increases their ability to generate singlet oxygen*. Phys. Chem. Chem. Phys, **15** (2013), 17672-17680
- 18 J. Regensburger, A. Knak, T. Maisch, L. Landthaler, W. Bäuml, *Fatty acids and vitamins generates singlet oxygen under UVB irradiation*. Exp. Dermatol, **21** (2011), 135-139
- 19 S.T. Bairai, D.H. Stedman, *Solar photolysis of ozone to singlet D oxygen atoms*. J. Geophys. Res, **97** (1992), 109-110
- 20 W.W. Christie, *Lipid Analysis*. The Oil Press, Bridgewater, UK, 3<sup>rd</sup> Edition, (2003)
- 21 E.N. Frankel, R.F. Garwood, B.P.S. Khambay, G.P. Moss, B.C.L. Weedon, *Stereochemistry of olefin and fatty acid oxidation. Part 3: the allylic hydroperoxides from the autoxidation of methyl oleate*. J. Chem. Soc. Perkin. Trans, **1** (1984), 2233-2240
- 22 O. Vesna, S. Sjogren, E. Weingartner, V. Samburova, M. Kalberer, H.W. Gaggeler, M. Ammann, *Changes of fatty acid aerosol hygroscopicity induced by ozonolysis under humid conditions*. Atmos. Chem. Phys, **8** (2008), 4683-4690
- 23 S. Warwell, M. Rüschgen, Klaas, *Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids without ozone*. Lipid Technology, **9** (1997), 10-14
- 24 F. Cataldo, *Chemical and thermochemical aspects of the ozonolysis of ethyl oleate: Decomposition enthalpy of ethyl oleate ozonide*. Chem. Phys. Lipids, **175** (2013), 41-49
- 25 K. Peter, C. Vollhardt, N.E. Schore, *Traité de chimie organique 4<sup>ème</sup> édition*. Ed. De Boeck, 1990, p.639-640

<sup>26</sup> J. H. Gross, Mass spectrometry A textbook 2<sup>nd</sup> edition. Ed. Springer, 2011, p198-203, p604-605

<sup>27</sup> [http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/LC8\\_TLSZ1008E.pdf](http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/etd/LC8_TLSZ1008E.pdf) (site consulté le 22/07/2015)



## **Chapitre 4 :**

**Elaboration de revêtements  
à base d'huile de coton  
par voie thiol-époxy sous UV**



## **Introduction**

Les revêtements préparés précédemment par voie thiol-ène présentent une  $T_g$  et une dureté relativement faibles. Afin de renforcer les propriétés mécaniques des revêtements à base d'huile végétale, d'une part, et de leur apporter des propriétés d'autoréparation sous UV, d'autre part, nous envisageons dans ce chapitre de fonctionnaliser les molécules de triglycérides par greffage sous UV d'une molécule photodimérisable dérivée de la coumarine et porteur d'une fonction thiol.

Par ailleurs, la chimie thiol-ène étant connue pour s'amorcer facilement même en l'absence de rayonnement UV, générant des problèmes de stockage de ce type de formulation dans le temps, nous allons cette fois utiliser une chimie thiol-époxy amorcée sous UV qui offre l'avantage d'être plus stable.

La première partie de ce chapitre a pour objectif de donner un aperçu rapide des procédés d'autoréparation mis en œuvre à ce jour dans le domaine des matériaux polymères. L'accent sera particulièrement mis sur ceux faisant intervenir un stimulus photonique. La réaction thiol-époxy amorcée sous UV sera ensuite étudiée, dans une deuxième partie, afin de déterminer les conditions opératoires optimales permettant de réaliser le greffage de la molécule photosensible dans une troisième partie. Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation des propriétés physico-chimiques et de photoréparation des revêtements obtenus.

## **I. Etat de l'art sur les systèmes auto-réparants**

### **I.1. Généralités**

Au cours de leur vie, les matériaux polymères sont susceptibles d'être endommagés par voie mécanique, chimique, thermique ou radiative. Des procédés ont alors été développés puis rapidement adaptés au niveau industriel afin de réparer les parties abîmées visibles sur les matériaux polymères, ces réparations n'étant toutefois pas toujours aussi efficaces qu'il le faudrait. En effet, ces endommagements peuvent également induire, à l'intérieur des matériaux, la formation de microfissures qui sont parfois difficiles à détecter <sup>1</sup> et dont la

présence peut altérer les performances des matériaux.

Le concept de matériau auto-réparant est apparu pour la première fois en 1981 dans un travail ayant pour but de réparer ces microfissures invisibles et de prolonger la durée d'utilisation du matériau concerné.<sup>2</sup> En 1993, Sottos et al en ont donné une définition complète : « Un matériau auto-réparant idéal est un matériau capable de détecter et réparer, de façon continue et tout au long de sa vie, les endroits abîmés sur sa structure polymérique, sans que ses propriétés initiales en soient altérées ». <sup>3</sup> Depuis, de nombreux travaux ont été développés dans le domaine.<sup>4</sup>

La réparation nécessite un stimulus extérieur dont la nature peut varier en fonction de la nature chimique du matériau et de son domaine d'application (tableau 1).<sup>5</sup> De façon générale, les stimuli thermique et photonique sont les plus utilisés.<sup>6</sup> Les réactions mises en jeu au cours de ces réparations font intervenir des molécules possédant des groupements -C=C-, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -OH, -SH, -S-S-, -C=O et des groupements conduisant à la formation de structure cyclique, et basées sur l'établissement de liaisons covalentes, hydrogène, de coordination ou d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$ .

En raison de toute cette diversité, il est assez difficile de comparer les différents matériaux entre eux en termes d'auto-réparation. En 1981, O'connor et Wool ont proposé de définir l'efficacité d'auto-réparation de la façon suivante : <sup>7</sup>

$$\text{Efficacité de réparation (\%)} = \frac{\text{Propriété mesurée après réparation}}{\text{Propriété initiale}} \times 100$$

Cette méthode simple a été rapidement adoptée et est largement utilisée aujourd'hui.

Nature du stimulus	Matériau polymère	Système auto-réparant
Mécanique	Composite renforcé par des fibres de verre creuses	Cyanoacrylates <sup>8,9</sup> ou méthylméthacrylates <sup>10</sup>
		Microcapsules de : - dicyclopentadiène + catalyseur de Grubb's <sup>11</sup>
	Composite renforcé par des particules de charges	- polydiméthylsiloxane + catalyseur à base d'étain <sup>12</sup> - époxy + durcisseur <sup>13-15</sup> - solvant <sup>16</sup> - isocyanate <sup>17</sup>
	Composite microvascularisé	Canaux de dicyclopentadiène + catalyseur de Grubb's <sup>18</sup>
Thermique	Elastomères / interactions supramoléculaires de type liaisons hydrogène ou de coordination métal-ligand	Amido imidazolidones + urées <sup>19</sup> Fonctions pyridine + Pd (II) ou Pt (II) <sup>20</sup>
	Polymère à base de furane et maléimide <sup>21</sup> ou de dicyclopentadiène <sup>22</sup>	Système Diels-Alder / rétro Diels-Alder
Electrique	Composite renforcé par des fibres de carbone	Dicyclopentadiène <sup>23</sup>
	Polymère organométallique	Carbène N-hétérocyclique + métal de transition <sup>24</sup>
Electromagnétique	Composite conducteur	Particules magnétiques de ferrite <sup>25</sup>
Ballistique	Ionomère	Acide méthacrylique / méthacrylate de sodium <sup>26</sup>
Photonique	Porteur de groupements photocyclisables	Acide cinnamique, coumarine, anthracène <sup>27</sup>

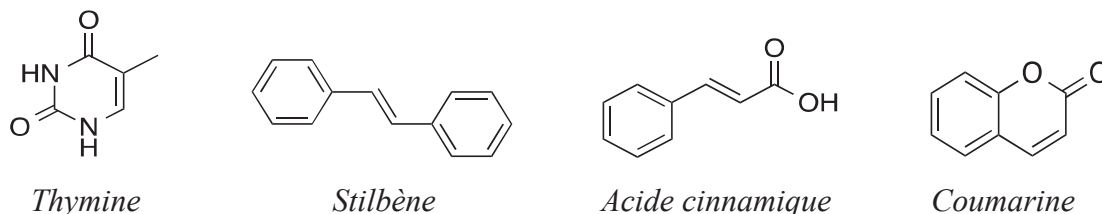
Tableau 1 : Les différents types de matériaux auto-réparants<sup>5</sup>

## 1.2. Les systèmes photo-réparants

Les réparations par voie photonique sont généralement beaucoup plus rapides et efficaces que celles réalisées par voie thermique. Elles impliquent principalement des

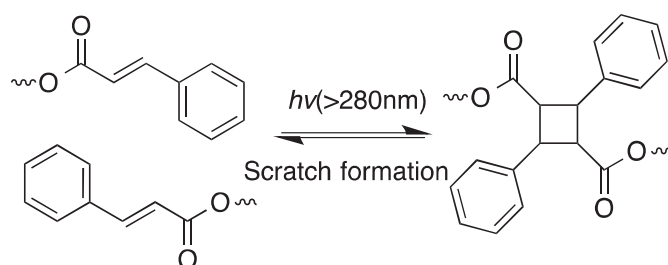


composés contenant des groupements éthyléniques pouvant subir une cycloaddition [2+2] sous irradiation lumineuse et conduisant à la formation de cyclobutane. La figure 1 présente quelques molécules utilisées dans ce domaine.<sup>28</sup>



**Figure 1** : Exemples de molécules photocyclisables en addition [2+2] <sup>27</sup>

La cyclodimérisation de l'acide cinnamique photocatalysée à l'état solide a été étudiée pour la première fois en 1919.<sup>29</sup> Beaucoup plus tard, en 2002, Chung et al ont développé le premier PMMA photo-réparant grâce à ces groupements cinnamoyle (figure 2).<sup>30</sup> Les zones abîmées ont pu être réparées en 10 min d'irradiation à 280 nm avec une efficacité de réparation estimée à 14%. La réparation effectuée à 100°C dans les mêmes conditions d'irradiation augmente l'efficacité à 26%.

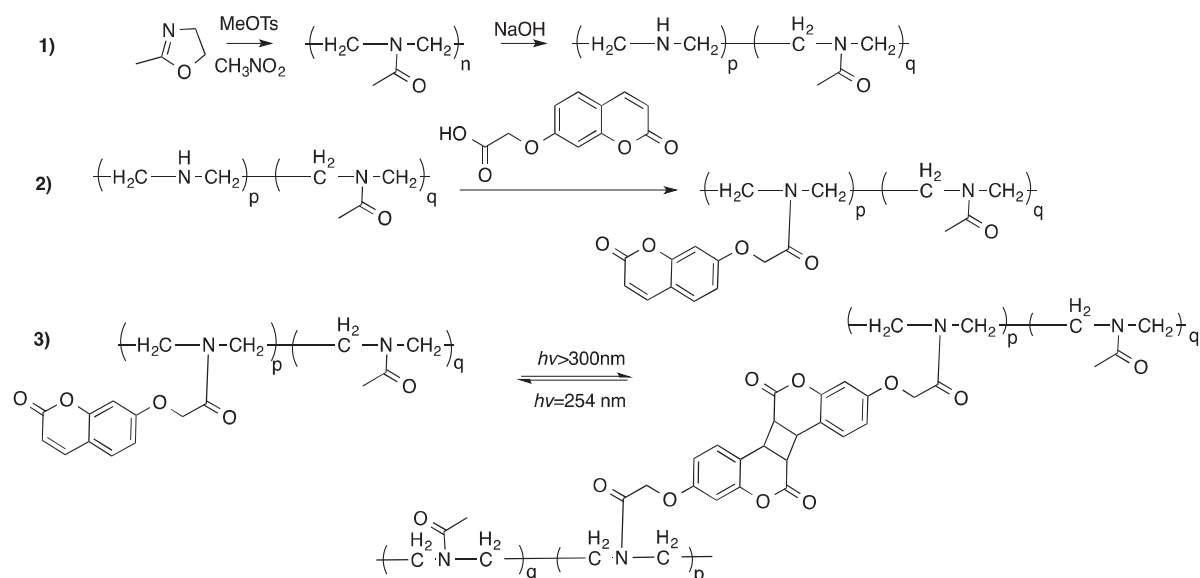


**Figure 2** : Réversibilité de la cyclisation des groupements cinnamoyle <sup>30</sup>

Les molécules présentées figure 1 ont un attrait particulier en raison du caractère photo-réversible de leur cyclisation. Par exemple, la coumarine peut subir une dimérisation [2+2] à  $\lambda > 290$  nm et le dimère peut subir une coupure à  $\lambda < 290$  nm. L'autre avantage des dérivés de la coumarine est qu'ils peuvent se dimériser à l'état solide rapidement.

Beaucoup de chercheurs ont utilisé la photodimérisation de la coumarine comme moyen de réticulation pour les hydrogels.<sup>31</sup> A titre d'exemple, en 1990, Chujo et al ont greffé

des dérivés coumarine sur un hydrogel à base d'oxazoline (figure 3).<sup>32</sup> La dimérisation a été réalisée sous un rayonnement à  $\lambda > 300$  nm pendant plusieurs heures et a permis d'obtenir un film réticulé. Le photoclivage du matériau a été effectué par irradiation à  $\lambda = 254$  nm. Chujo et al ont également montré que les propriétés finales des matériaux sont influencées par le temps d'irradiation et la concentration en groupements coumarine.

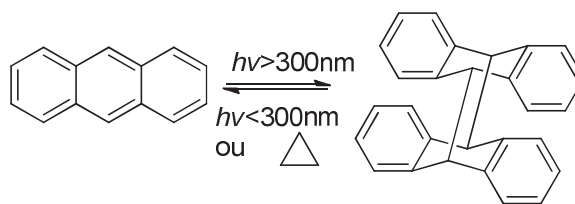


**Figure 3 :** Préparation d'un polyoxazoline photo-réversible<sup>32</sup>

Zhang et al ont, quant à eux, élaboré un nouveau polyuréthane en utilisant la 5,7-bis(2-hydroxyéthoxy)-4-méthylcoumarine comme agent réticulant.<sup>33</sup> Les polymères obtenus peuvent réticuler ou être clivés sous rayonnement. L'efficacité de réparation a été estimée à 80%.

Récemment, l'équipe de Matsumoto a constaté que la photo-réversibilité de la coumarine permet de modifier l'épaisseur de films à base d'acrylates portant des groupements coumarine.<sup>34</sup> En effet, suite à l'augmentation des forces de Van der Waals, les polymères photodimérisés à  $\lambda > 300$  nm sont plus fins que les non dimérisés obtenus après photoclivage à 254 nm.

L'anthracène présente aussi la particularité de photodimériser sous UV de façon réversible via, cette fois, une cycloaddition [4+4] (figure 4). Le clivage du dimère peut aussi être amorcé thermiquement.



**Figure 4 :** *Photo-réversibilité de la molécule d'anthracène*

Cette molécule présente donc également un potentiel très intéressant pour élaborer des matériaux auto-réparants. Griesser et al ont ainsi préparé des polynorbornènes portant des groupements anthracène.<sup>35</sup> La dimérisation de l'anthracène a été réalisée par irradiation à  $\lambda > 300$  nm puis le clivage du dimère a été réalisé par chauffage à 150°C. Ils ont également montré que la photo-réversibilité de l'anthracène est influencée par la mobilité des groupements anthracène dans le polymère.

## II. Choix des réactifs et méthode de suivi de la réaction

Cette partie va donc être consacrée à la présentation et à la caractérisation de l'huile époxydée et des autres réactifs qui seront utilisés dans cette étude.

### II.1. Caractérisation des réactifs

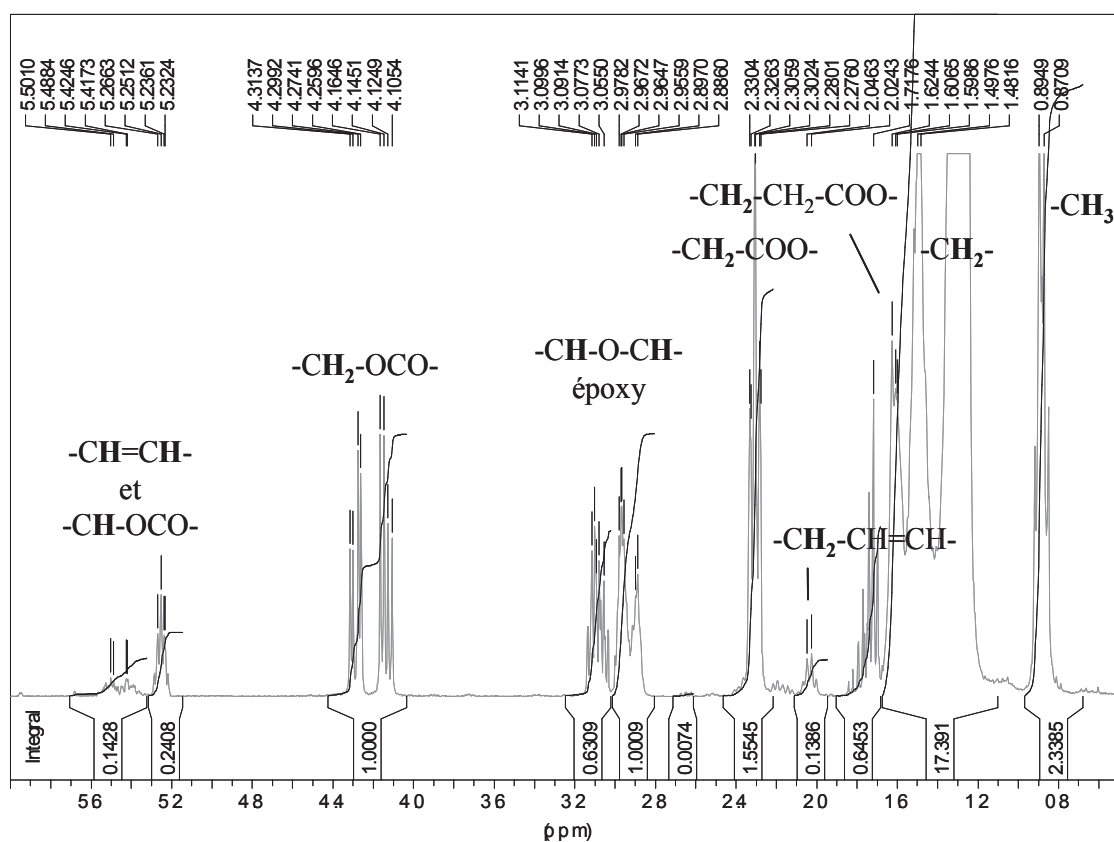
#### II.1.1. Huile de coton époxydée

Nous avons choisi de travailler avec l'huile de coton qui, sous sa forme native, renferme 4 types d'acides gras (tableau 2) et en moyenne 4 doubles liaisons par molécule de triglycéride (valeur déterminée à partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ ), soit autant que l'huile de lin standolisée à 35% utilisée dans l'étude précédente.

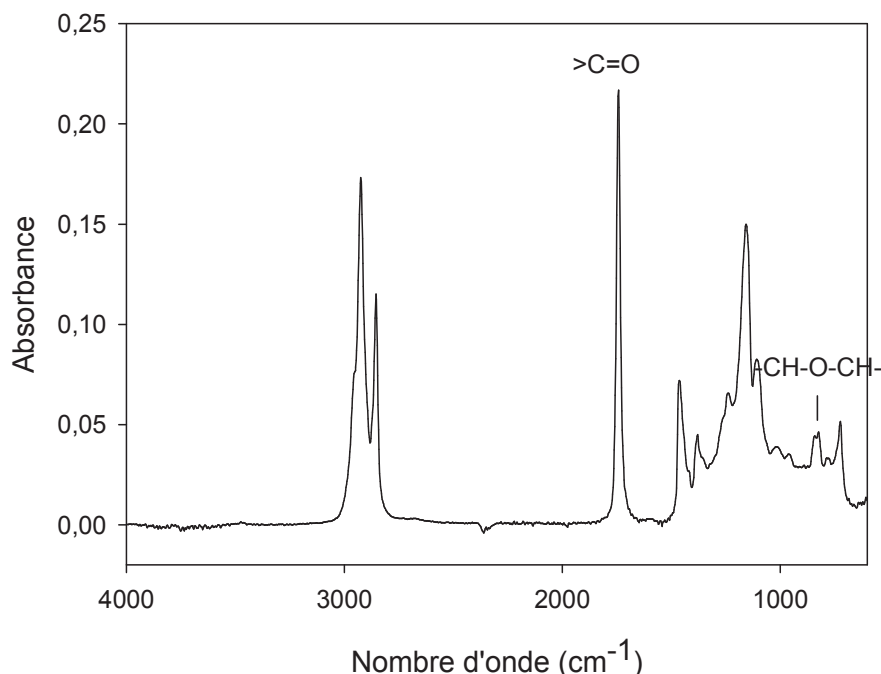
Nature de l'acide gras	Formule semi-développée	Proportion massique (%)
Acide linoléique		49
Acide oléique		22
Acide stéarique		29
Acide palmitique		

**Tableau 2 :** Composition chimique de l'huile de coton

L'huile de coton a été époxydée selon un procédé développé par le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) de l'INSA de Rouen.<sup>36</sup> L'intégration des signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'huile époxydée dans  $\text{CDCl}_3$  (figure 5) a permis de déterminer un nombre moyen de fonctions époxy par molécule de triglycéride égal à 4 (annexe IV.1.). Il reste environ 8% de protons éthyléniques.

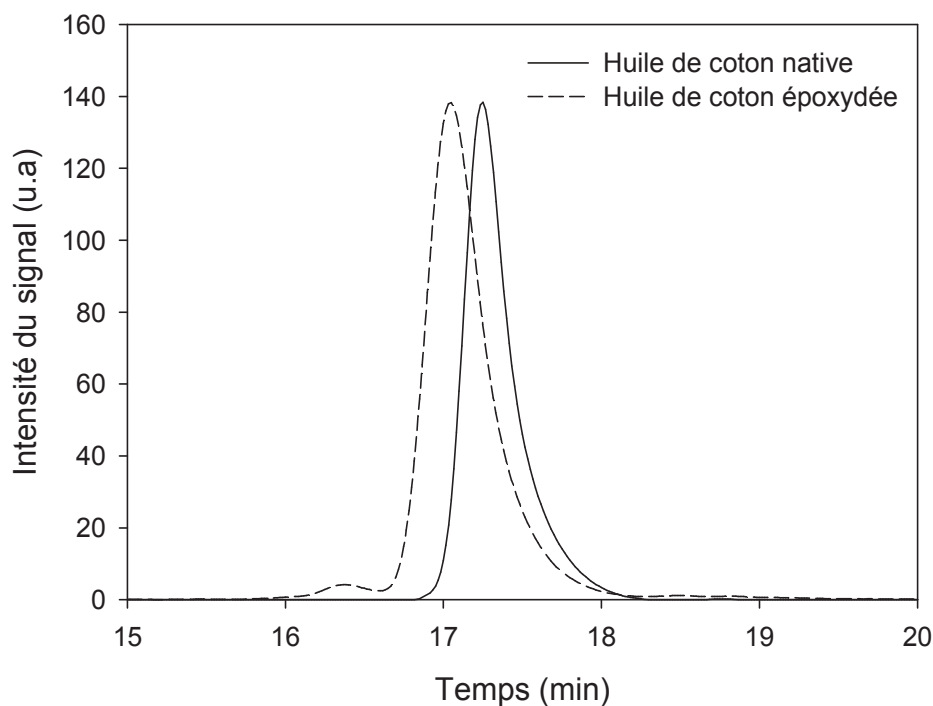
**Figure 5 :** Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'huile de coton époxydée

Le spectre IR-TF de l'huile de coton époxydée (figure 6) présente un pic d'intensité moyenne correspondant à la bande caractéristique de déformation de la fonction époxy à  $823\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure 6 :** Spectre IR-TF de l'huile de coton époxydée

L'analyse SEC des huiles de coton native et époxydée (figure 7) réalisée en présence d'un étalon interne (PMMA,  $M_n = 29600\text{ g/mol}$ , 10% en masse par rapport à l'échantillon analysé) après solubilisation dans le dichlorométhane et filtration (filtre  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ) montre une solubilité totale des huiles. L'huile de coton époxydée renferme principalement deux espèces détectées à des temps de rétention  $t_r = 17,1\text{ min}$  ( $M_n = 990\text{ g/mol}$  éq PMMA) et  $t_r = 16,4\text{ min}$  ( $M_n = 2800\text{ g/mol}$  éq PMMA) que l'on peut attribuer, respectivement aux triglycérides époxydés et à des dimères de triglycérides vraisemblablement formés par oxydation des doubles liaisons de l'huile de coton native avant ou pendant l'étape d'oxydation.

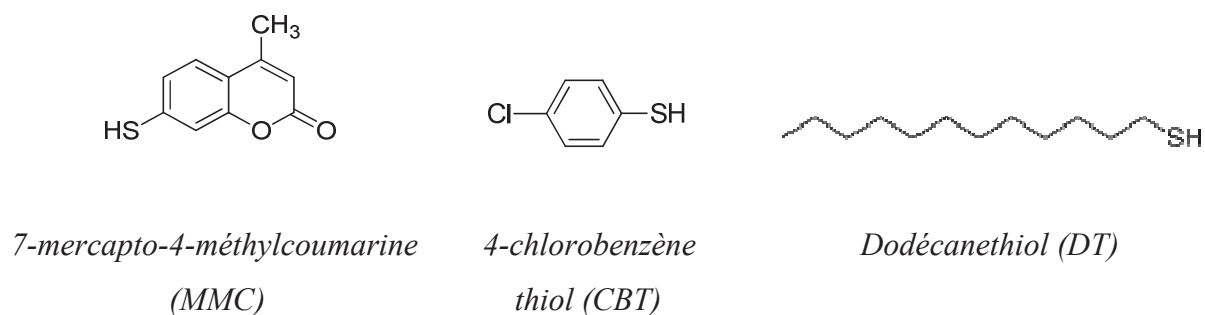


**Figure 7 :** Chromatogramme SEC de l'huile de coton époxydée

### II.1.2 Autres réactifs

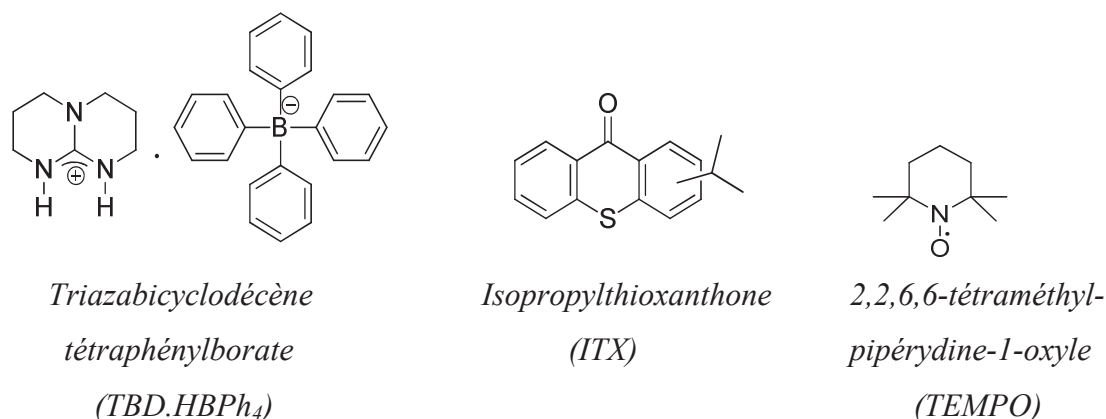
Trois molécules renfermant des fonctions thiol ont été sélectionnées (figure 8) :

- la 7-mercapto-4-méthylcoumarine ( $pK_a = 7 \text{ à } 8$ )<sup>37</sup> a été choisie pour sa photo-réversibilité sous UV et sa fonction thiol permettant d'envisager une réaction thiol-époxy
- la 4-chlorobenzénethiol ( $pK_a = 6,1$ )<sup>37</sup> qui présente une structure aromatique proche de celle de la 7-mercapto-4-méthylcoumarine
- le dodécane thiol ( $pK_a = 10,2$ )<sup>37</sup> qui présente une structure aliphatique.



**Figure 8 :** Formules chimiques des thiols choisis

Nous avons également choisi un système photogénérateur de base (PGB) décrit dans la littérature,<sup>38</sup> et constitué de trois molécules : une triamine latente (TBD.HBPh<sub>4</sub> – pK<sub>a</sub> = 15,2),<sup>39</sup> un photo-sensibilisateur (ITX) et un inhibiteur de radicaux (TEMPO) (figure 9). Les pourcentages massiques de chaque constituant sont respectivement de 1/0,5/0,5 et le protocole de préparation est présenté en annexe IV.2. Compte tenu des valeurs de pK<sub>a</sub> des thiols et de l'amine, l'addition thiol-époxy amorcée par catalyse basique sera dominante quel que soit le thiol considéré.



**Figure 9** : Formules chimiques des constituants du système PGB

## II.2. Méthode de suivi de la réaction thiol-époxy photoamorcée

Les cinétiques de la réaction thiol-époxy ont été suivies selon le même mode opératoire que dans le chapitre 2. Afin de sélectionner le domaine de longueur du rayonnement reçu par l'échantillon, deux filtres ont été utilisés : un filtre ne laissant passer que les radiations entre 300 et 450 nm et un filtre interférentiel à 255 nm (associé à un filtre coupant tout le rayonnement IR).

Selon la nature du thiol impliqué dans la réaction thiol-époxy photoamorcée, le suivi cinétique de la réaction n'a pas toujours été aisé. Ainsi, la fonction thiol à 2650 cm<sup>-1</sup> est bien observée sur les spectres IR dans le cas de la MMC, mais n'est pas visible dans le cas du dodécane-thiol. La fonction époxy à 823 cm<sup>-1</sup> est en revanche bien détectée en IR en présence du dodécane-thiol mais est masquée par les groupements aromatiques de la MMC. La ligne de base de certaines bandes est également difficile à déterminer avec précision. En revanche, les doubles liaisons éthyléniques de la MMC à 3100 cm<sup>-1</sup> sont bien détectées. Pour toutes ces raisons, nous avons choisi de présenter les résultats sous la forme de variation d'absorbance

$\Delta A = A_0 - A_t$  où  $A_0$  et  $A_t$  correspondent à l'absorbance du pic correspondant à  $t = 0$  et  $t$ , respectivement.

### III. Optimisation des conditions opératoires

#### III.1. Etude cinétique modèle de la réaction thiol-époxy photoamorcée

Afin de définir les meilleures conditions opératoires de greffage de la molécule photosensible sur l'huile de coton époxydée, nous avons choisi de travailler avec une molécule modèle. Notre choix s'est, dans un premier temps, porté sur un monothiol aromatique, le 4-chlorobenzénethiol, qui présentait une structure aromatique proche de celle de la MMC. Toutefois, en raison de son odeur très forte et de sa mauvaise solubilité dans l'huile, nous avons finalement opté, dans un second temps, pour un monothiol aliphatique, le dodécaneethiol.

Nous nous sommes donc tout d'abord intéressés à l'influence des différents composants de la formulation sur la cinétique de la réaction entre le dodécaneethiol et l'huile de coton époxydée. Pour ce faire, les expériences ont toutes été réalisées à 30°C avec un rayonnement polychromatique dont l'intensité mesurée à 365 nm est égale à 120 mW/cm<sup>2</sup>.

##### *III.1.1. Etude du système catalytique*

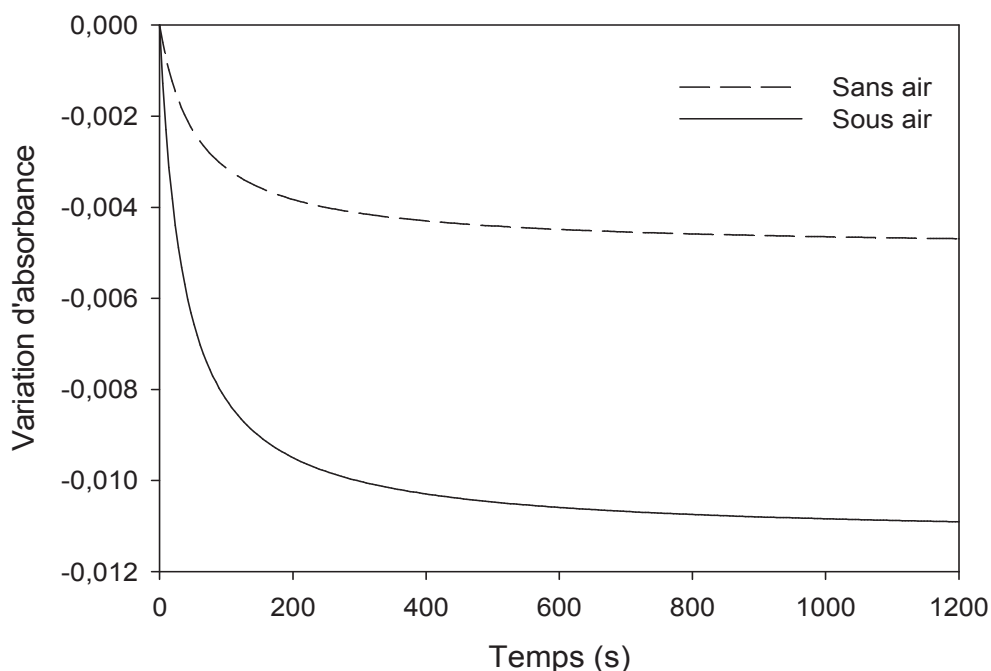
##### III.1.1.1. Influence de la présence de l'oxygène de l'air

La figure 10 présente les cinétiques de variation d'absorbance de la bande caractéristique de la fonction époxy de l'huile de coton en présence ou non de l'oxygène de l'air. Le thiol a été introduit dans le mélange en quantité stœchiométrique en fonctions (1 équivalent de fonction thiol pour 1 équivalent de fonction époxy), et la réaction a été réalisée en présence de 2% en masse du système photogénérateur de base (PGB).

Les résultats montrent que la cinétique de la réaction est fortement favorisée par la présence d'air. Cette différence pourrait s'expliquer par la régénération sous UV des espèces



du photogénérateur par l'oxygène,<sup>40</sup> selon le processus décrit dans la figure 46 du chapitre 1. Dans la suite de cette étude, nous avons donc décidé de travailler directement sous air.

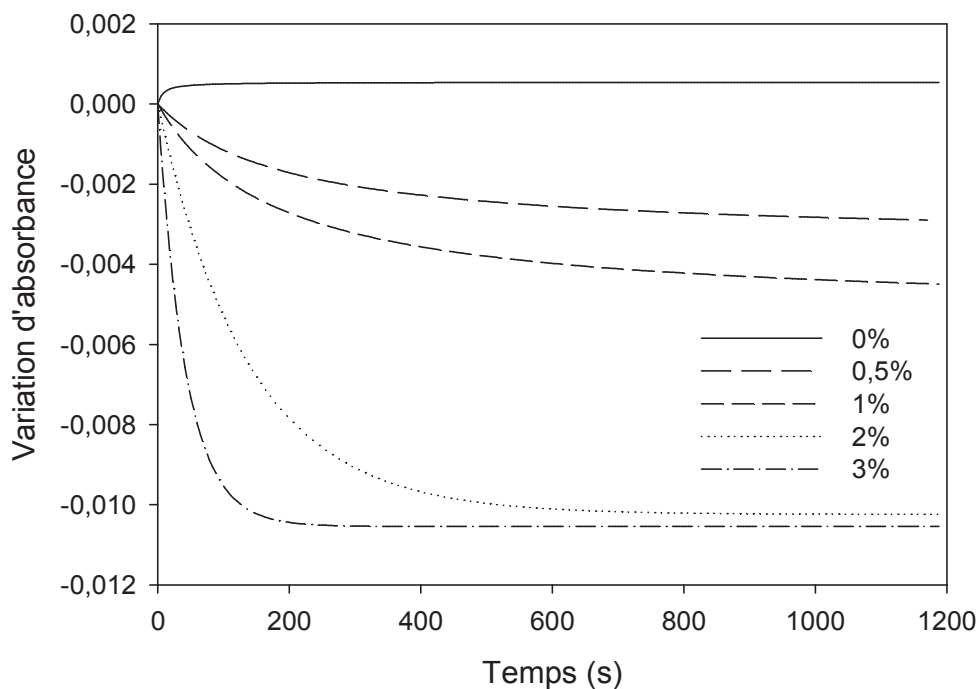


**Figure 10** : Influence de la présence ou non de l'oxygène de l'air sur la cinétique de consommation des fonctions époxy de l'huile de coton époxydée en présence d'1 équivalent de dodécane-thiol et de 2% en masse de PGB

### III.1.1.2. Influence de la quantité de PGB

Nous avons ensuite fait varier la quantité du système PGB de 0 à 3% en masse dans le mélange huile époxydée + 1 équivalent de dodécane-thiol.

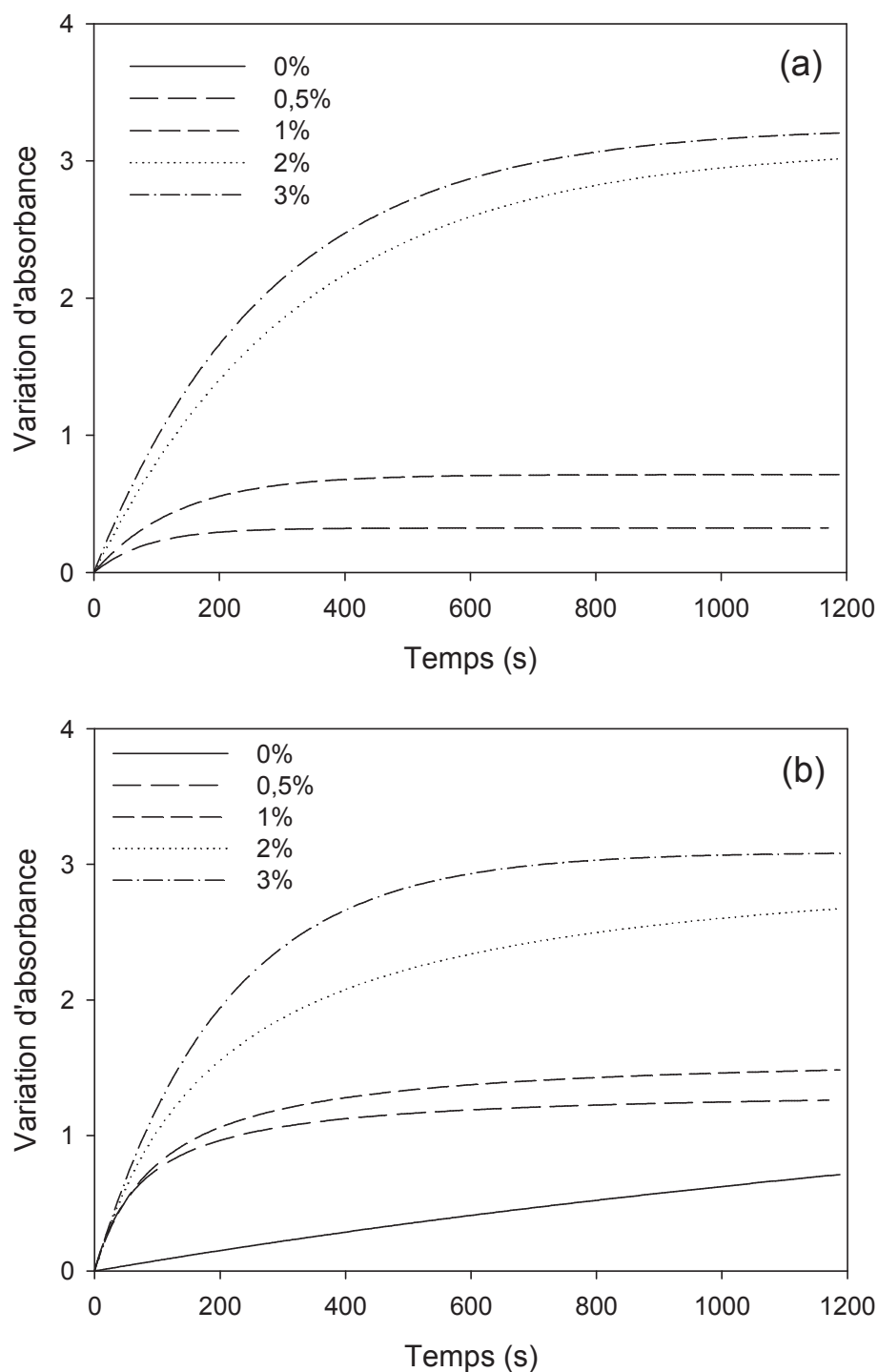
On peut tout d'abord remarquer que la réaction thiol-époxy a lieu sous UV même en l'absence de PGB. En effet, la liaison C-S et le groupement OH apparaissent au fil du temps (figure 12). Il est toutefois étonnant de constater parallèlement que des fonctions époxy apparaissent (figure 11). Ceci peut s'expliquer par l'époxydation des doubles liaisons résiduelles de l'huile de coton pendant l'irradiation (comme mentionné dans le chapitre 3).



**Figure 11 :** *Influence de la quantité de PGB sur la variation de la bande d'absorption de la fonction époxy en présence d'1 équivalent de dodécane-thiol*

En présence de PGB, nous observons logiquement que la disparition de la fonction époxy (figure 11) et les cinétiques d'apparition de la liaison C-S (figure 12a) et du groupement OH (figure 12b) sont d'autant plus rapides que la quantité de PGB introduite dans le milieu est importante.

Toutefois, en raison d'une mauvaise solubilité du PGB à 3% dans le milieu réactionnel, nous avons décidé de travailler par la suite avec 2% de PGB par rapport à la masse totale.

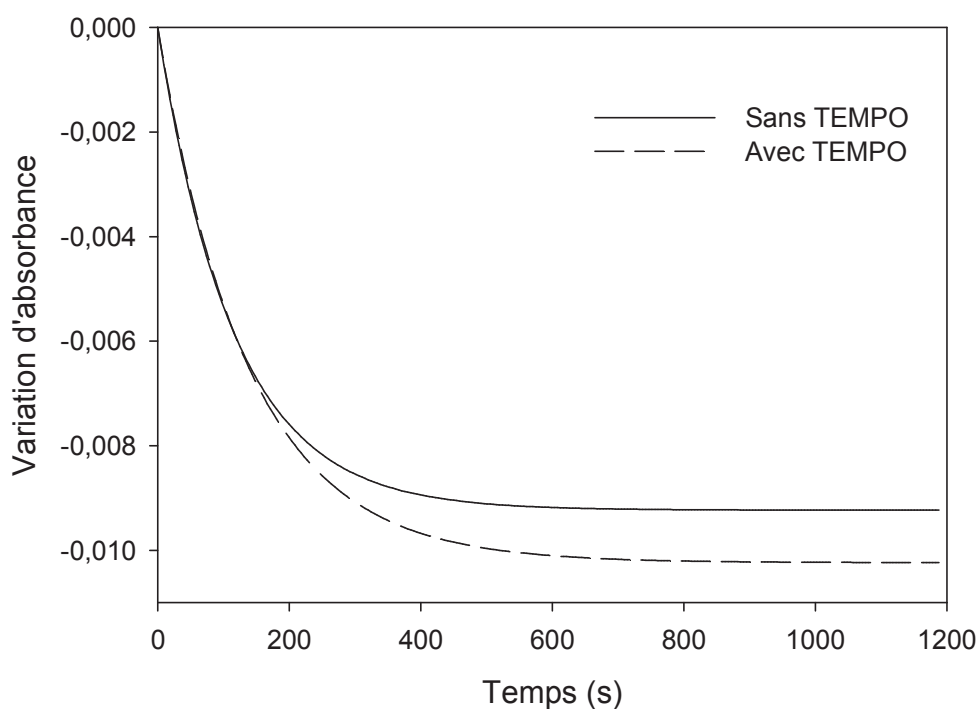


**Figure 12 :** Influence de la quantité de PGB sur la variation de la bande d'absorption de (a) la liaison C-S et (b) la fonction -OH en présence d'1 équivalent de dodécane-thiol

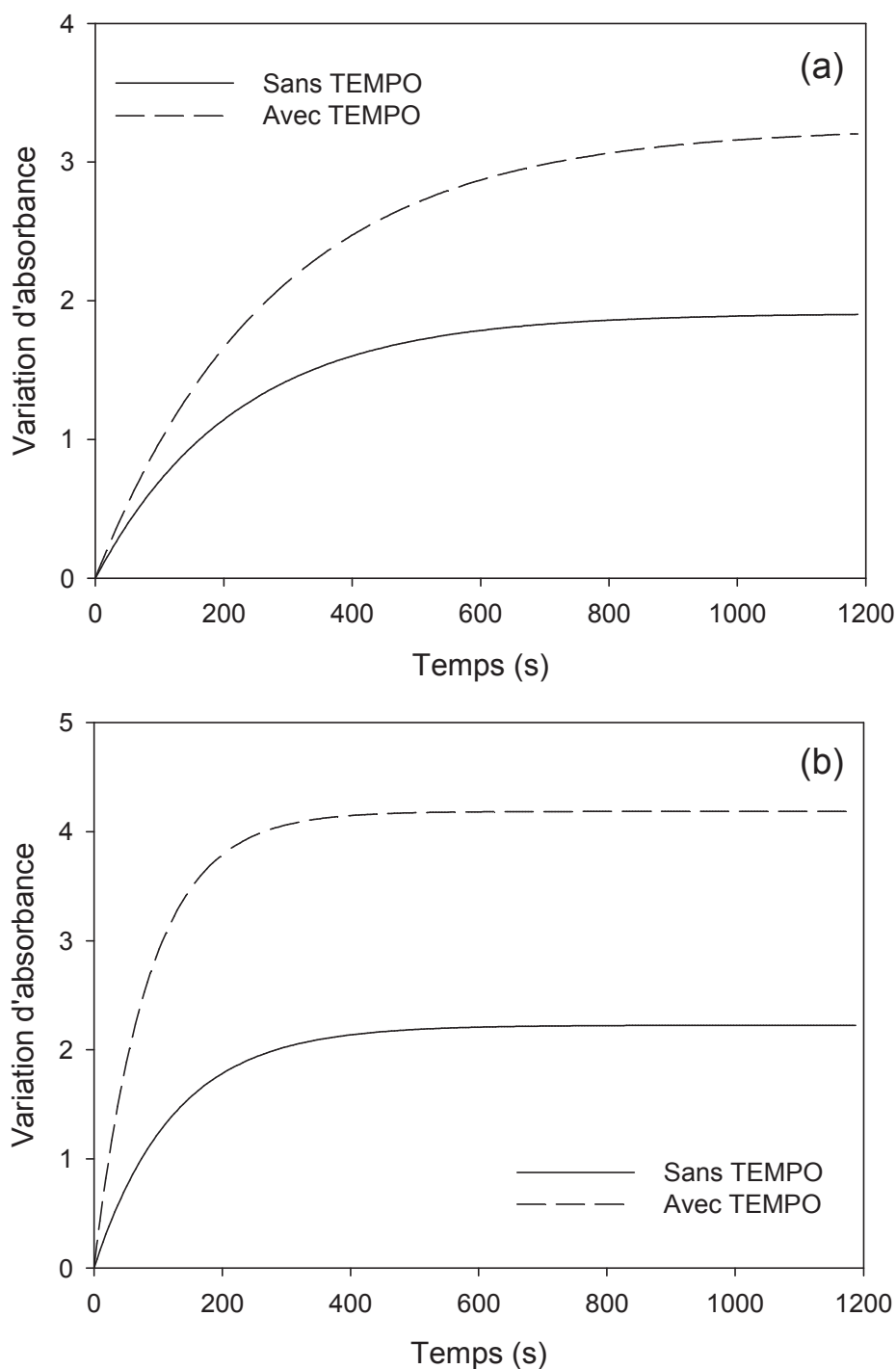
## III.1.1.3. Influence de l'inhibiteur de radicaux (TEMPO)

La littérature mentionnant le fait que la présence de TEMPO dans le système catalytique n'est pas toujours nécessaire,<sup>41</sup> nous avons voulu vérifier ce qu'il en est dans notre cas.

Nous avons donc préparé deux formulations renfermant l'huile de coton époxydée + 0,5 équivalent de dodécane-thiol (en fonctions). Dans la première, nous avons ajouté 2% en masse du système PGB (3 composés). Dans la deuxième, nous avons retiré le TEMPO et gardé la même quantité des 2 autres composés, soit 1% en masse de TBD.HBPh<sub>4</sub> et 0,5% en masse d'ITX (système PGB à 2 composés). La cinétique de la réaction a été suivie par spectroscopie IR-TF et le temps d'irradiation a été fixé à 20 min.



**Figure 13 :** Influence de la présence ou non de TEMPO dans le système PGB sur la variation de la bande d'absorbance de la fonction époxy en présence de 0,5 équivalent de dodécane-thiol



**Figure 14 :** Influence de la présence ou non de TEMPO dans le système PGB sur (a) la variation de la bande d'absorption de la liaison C-S et (b) la variation de la bande d'absorption de la fonction OH en présence de 0,5 équivalent de dodécane-thiol

La présence ou non de TEMPO n'a pas ou peu d'influence sur la cinétique d'ouverture du cycle oxyrane et la quantité de fonctions époxy consommées (figure 13). Par contre, la

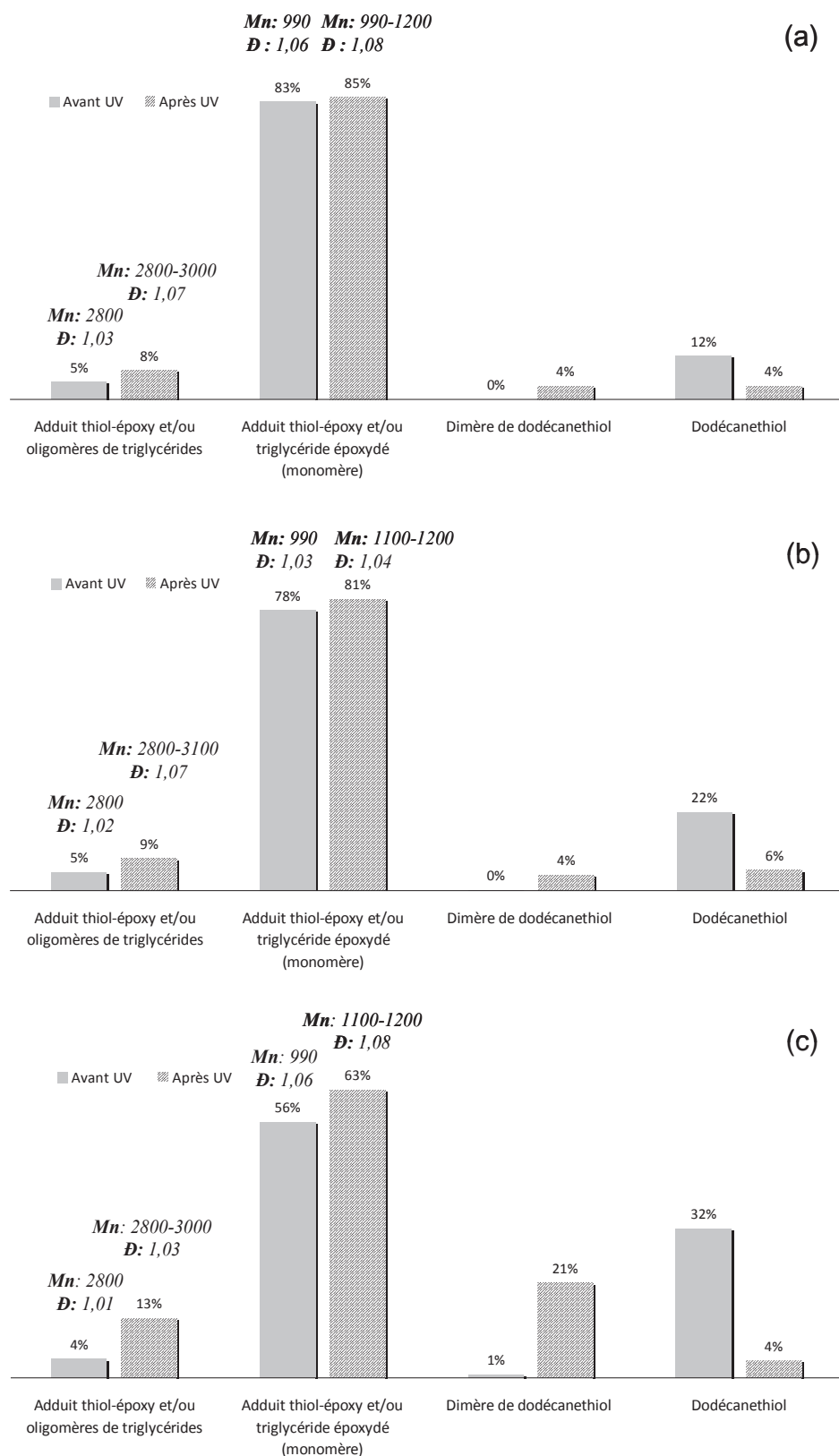
présence de TEMPO favorise la formation de la liaison C-S à  $900\text{ cm}^{-1}$  (figure 14a) et la formation de la fonction OH à  $3550\text{ cm}^{-1}$  (figure 14b). Ces résultats semblent donc montrer que l'addition thiol-époxy est plus favorisée en présence de TEMPO. De plus, le faible écart d'absorbance finale en fin de réaction pour les fonctions époxy semble indiquer qu'une homopolymérisation des fonctions époxy s'ajouterait à la réaction d'addition thiol-époxy en l'absence de TEMPO. Afin de vérifier cela, nous avons réalisé une étude en SEC.

L'huile de coton époxydée a donc été irradiée pendant 40 min en présence de 0,25, 0,5 et 1 équivalent SH de dodécane-thiol par rapport aux fonctions époxy et de 2% en masse du système PGB à 3 composés (avec TEMPO) ou 1,5 % en masse du système PGB à 2 composés (sans TEMPO). Les échantillons avant et après irradiation ont ensuite été analysés par SEC en présence d'un étalon interne (PMMA,  $M_n = 69500\text{ g/mol}$ , 20% par rapport à la masse d'échantillon analysé) et après filtration (filtre  $0,45\text{ }\mu\text{m}$ ). Le tableau 3 présente le pourcentage de fraction soluble calculé à partir des intégrations des signaux après irradiation puis filtration. Pour rappel, tous les échantillons présentent une solubilité totale dans le dichlorométhane avant irradiation.

Quantité de dodécane-thiol (équivalent)	Fraction soluble (%)	
	Sans TEMPO	Avec TEMPO
0,25	96	91
0,5	83	85
1	77	66

**Tableau 3 :** *Influence de la présence ou non de TEMPO sur le pourcentage de fraction soluble après irradiation*

Nous constatons que, quelle que soit la composition de la formulation, une fraction de l'échantillon devient insoluble après irradiation. Cette fraction est d'autant plus importante que la quantité de thiol est importante. La présence ou non de TEMPO ne semble pas avoir un impact considérable. L'existence de cette fraction insoluble conforte donc l'hypothèse d'une homopolymérisation entre triglycérides.



**Figure 15 :** Composition des fractions solubles des différents échantillons huile de coton époxydée + 2% PGB (avec TEMPO) en présence de (a) 0,25 équivalent, (b) 0,5 équivalent, et (c) 1 équivalent de dodécane-thiol

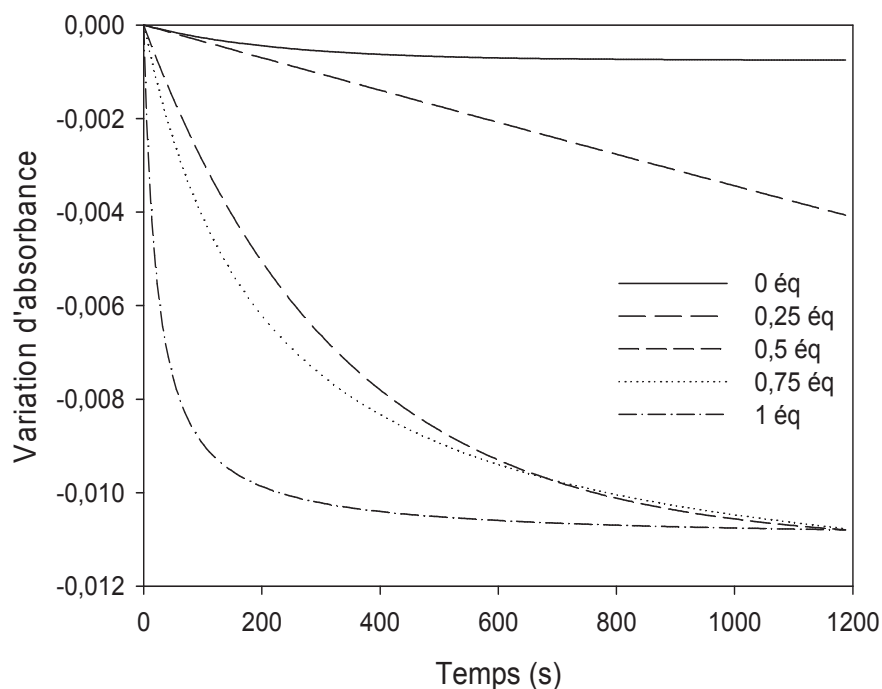
La figure 15 (tableaux annexe IV.3.) montre les produits détectés et leurs proportions relatives dans la fraction soluble avant et après irradiation de l'échantillon huile de coton époxydée + 0,5 équivalent de dodécane-thiol + 2% en masse du système PBG à 3 composés (avec TEMPO). L'irradiation du mélange se traduit tout d'abord par une dimérisation du dodécane-thiol. Nous remarquons aussi l'apparition d'espèces de masse molaire et d'indice de polydispersité plus élevés que nous pouvons attribuer, de façon analogue à ce qui avait été fait dans le chapitre 2, à des produits résultant vraisemblablement de l'addition d'une ou plusieurs molécules de dodécane-thiol sur les triglycérides (monomère ou dimères) dans le cas où l'augmentation de masse molaire est faible (pas ou peu de variation de  $t_r$  –  $M_n$  variant entre 990 et 1200 g/mol), ou à des produits résultant de l'établissement de liaisons covalentes entre les fonctions époxy (pont éther) dans le cas où l'augmentation de masse molaire est importante (forte variation de  $t_r$  –  $M_n$  variant entre 2800 et 3000 g/mol), ces liaisons résultant de l'homopolymérisation des cycles oxyrane. Enfin, plus la quantité de thiol introduite dans le milieu est importante, plus la dimérisation du thiol et la réticulation par les cycles oxyrane sont importantes.

Les mêmes conclusions ressortent des analyses SEC effectuées sur les échantillons irradiés sans TEMPO (annexe IV.4.) avec toutefois une quantité plus importante de dimère de dodécane-thiol formé.

### *III.1.2. Influence de la quantité de thiol*

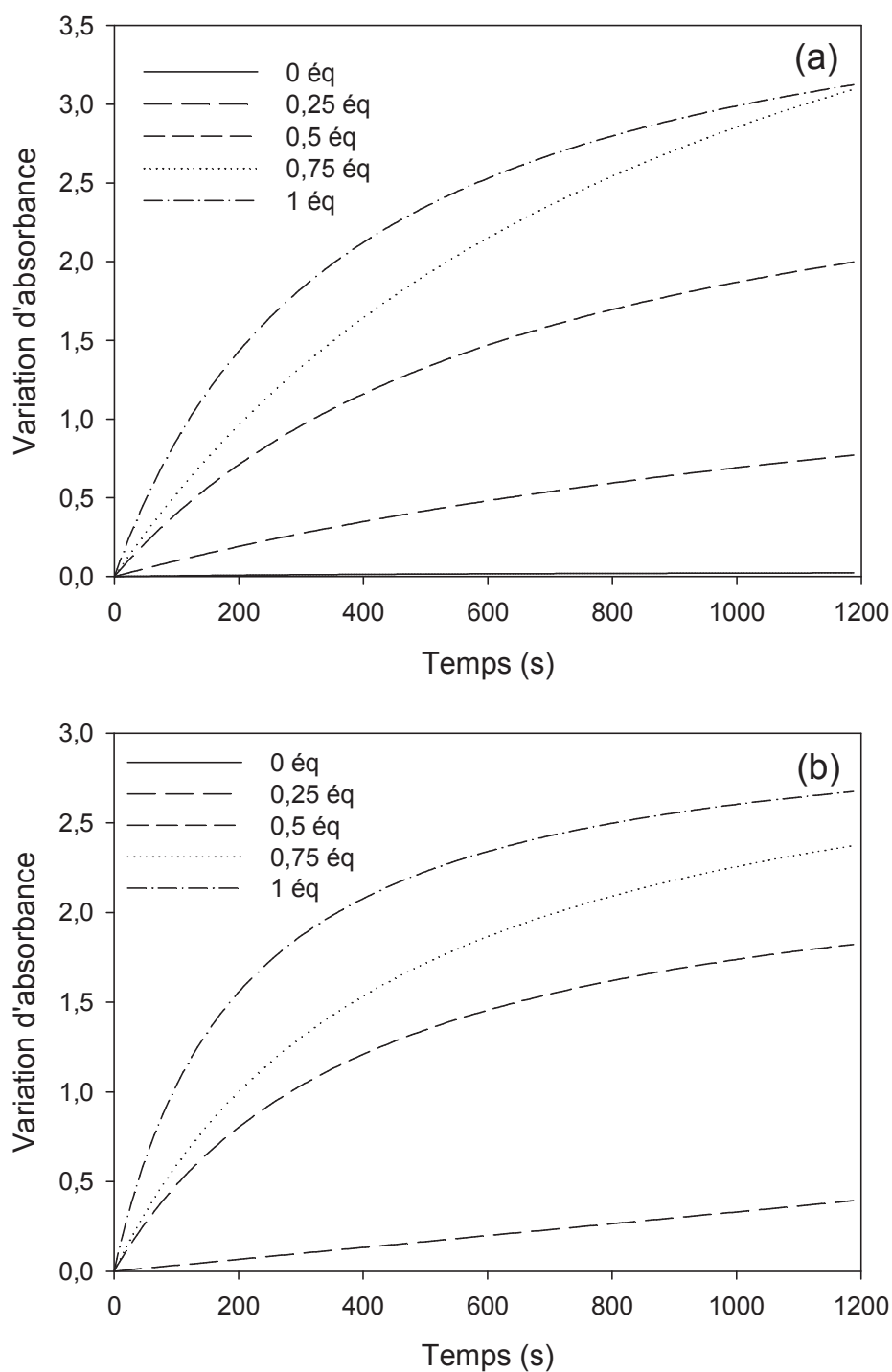
La figure 16 présente les cinétiques de disparition des fonctions époxy pour une quantité de dodécane-thiol variant entre 0 et 1 équivalent de fonction SH par rapport aux fonctions époxy. L'existence d'une homopolymérisation du cycle oxyrane en l'absence de dodécane-thiol est à nouveau confirmée. Celle-ci reste toutefois très limitée comparée aux conversions obtenues par addition thiol-époxy qui augmentent avec la quantité de thiol présente dans le milieu.





**Figure 16 :** *Influence de la quantité de dodécane-thiol sur la cinétique de variation de la bande d'absorption de la fonction époxy en présence de 2% de PGB*

La figure 17 montre par ailleurs logiquement que l'absorbance des bandes caractéristiques de la liaison C-S (figure 17a) et de la fonction -OH (figure 17b) augmente en fonction du temps et que cette augmentation est d'autant plus rapide que la quantité de thiol introduite dans le mélange réactionnel est élevée.



**Figure 17 :** Influence de la quantité de dodécane-thiol sur la cinétique de variation de la bande d'absorption de (a) la liaison C-S et (b) la fonction OH en présence de 2% de PGB

### *III.1.3. Conclusion*

Les conditions optimales de la réaction thiol-époxy sous UV sont donc de travailler avec 2% en masse du système PGB à 3 composés, la présence de TEMPO permettant de limiter la dimérisation du thiol. L'homopolymérisation des fonctions époxy ne peut être évitée.

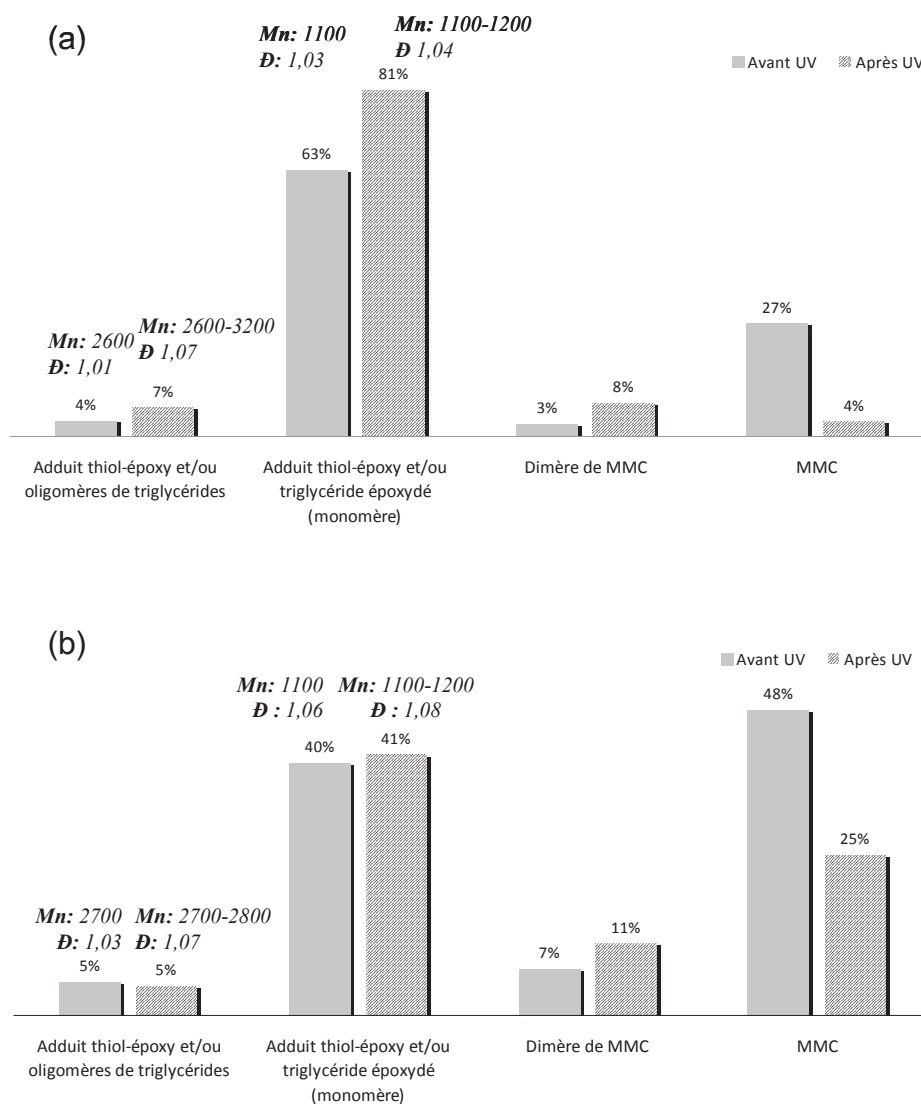
## **III.2. Etude de la photo-dimérisation de la MMC in situ**

### *III.2.1. Composition de la formulation*

Selon la littérature,<sup>42</sup> la molécule photo-dimérisable ne doit pas être introduite en quantité trop élevée dans le milieu pour limiter les problèmes d'encombrement stérique. Nous avons donc étudié l'influence de la quantité de MMC dans le milieu.

Nous avons préparé des échantillons d'huile de coton époxydée renfermant 0,25 et 0,5 équivalent SH de MMC par rapport aux fonctions époxy et 2% en masse de PGB. La MMC étant assez peu soluble dans l'huile de coton époxydée, une solution à 900 mg/mL de ce mélange dans le dichlorométhane a été préparée et irradiée pendant 40 min sous un rayonnement à  $\lambda > 300$  nm ( $I_0 = 120$  mW/cm<sup>2</sup> à 365 nm) pendant 40 min. Les échantillons ont été analysés par SEC avant et après irradiation. La figure 18 (tableaux annexe IV.5.) présente la composition des fractions solubles des deux échantillons.

Les résultats montrent qu'une concentration élevée de MMC augmente leur probabilité de se dimériser (par addition [2+2] et/ou formation de disulfure). Par ailleurs, la quantité de MMC consommée est quasi-totale pour la formulation à 0,25 équivalent de MMC, et de moitié pour celle renfermant 0,5 équivalent de MMC. Nous avons donc décidé de travailler par la suite avec 0,25 équivalent SH de MMC par rapport aux fonctions époxy.



**Figure 18** : Composition des fractions solubles des différents échantillons avant et après irradiation en présence de (a) 0,25 équivalent et (b) 0,5 équivalent de MMC

### III.2.2. Etude de la photo-réversibilité

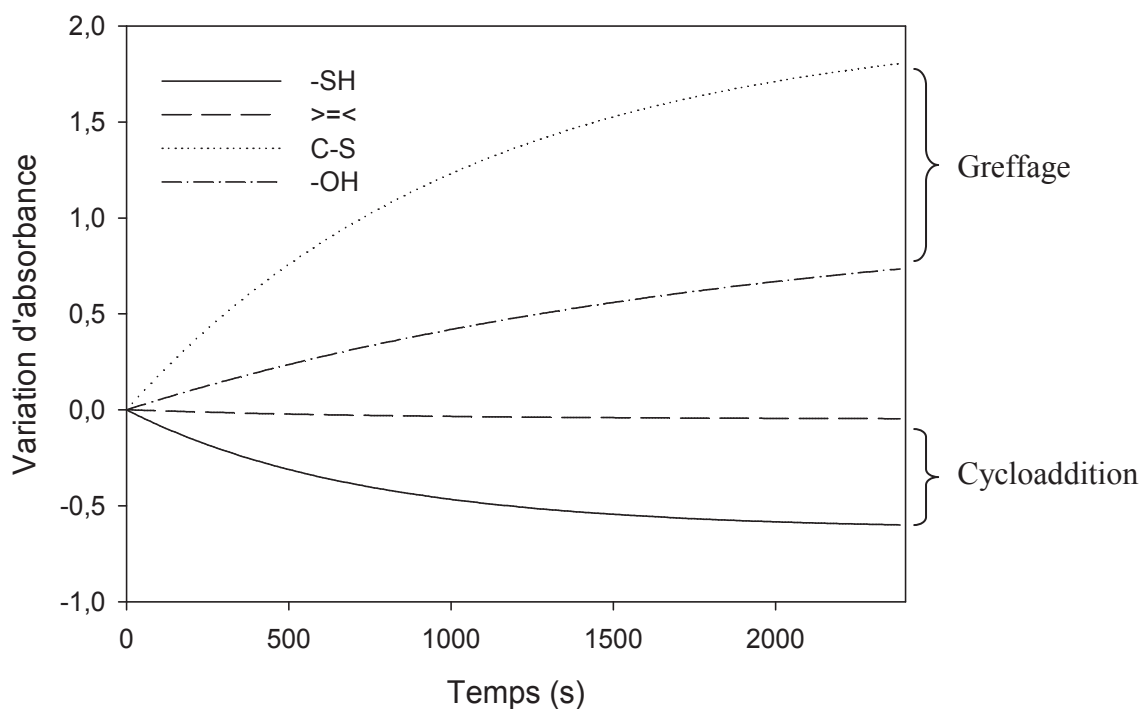
Deux modes d'irradiation ont été successivement appliqués aux formulations précédentes en plusieurs cycles :

- irradiation pendant 40 min sous un rayonnement polychromatique à  $\lambda > 300$  nm ( $I_0 = 120$  mW/cm<sup>2</sup> mesuré à 365 nm)
- irradiation pendant 120 min sous un rayonnement monochromatique à 255 nm ( $I_0 = 0,7$  mW/cm<sup>2</sup> mesuré à 255 nm).

La photo-réversibilité a été suivie à l'aide de deux techniques d'analyse : la spectroscopie IR-TF et la spectroscopie UV-visible.

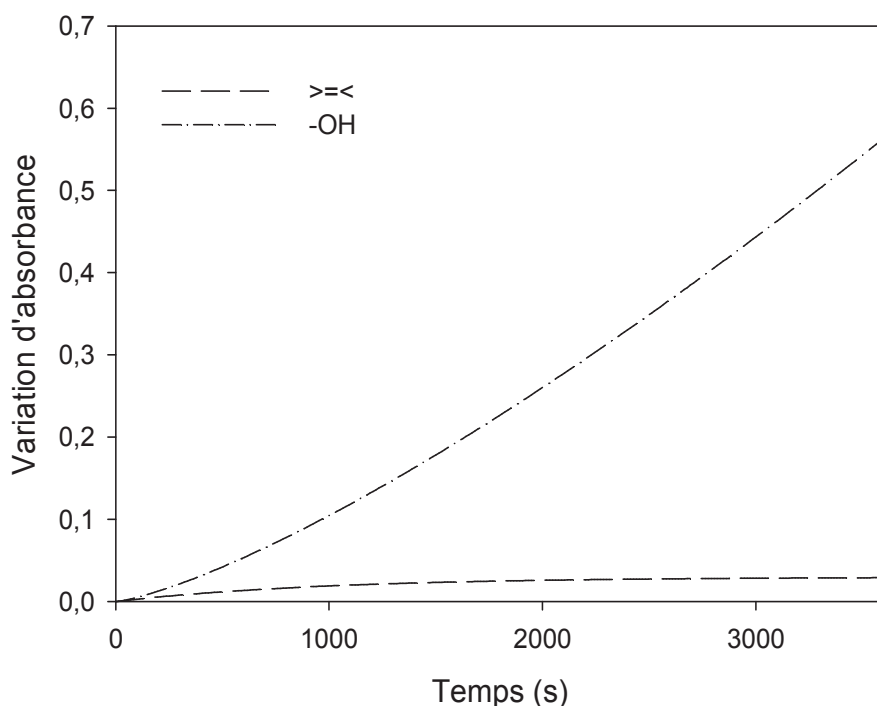
### III.2.2.1. Par spectroscopie IR-TF

En spectroscopie infra-rouge, la variation de la bande d'absorption à  $3100\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement éthylénique de la MMC est le seul indicateur permettant de suivre la photo-réversibilité de la réaction de dimérisation de la MMC. D'autres bandes caractéristiques ont toutefois également été suivies pour caractériser la réaction thiol-époxy. Les figures 19 et 20 présentent ainsi, respectivement, les cinétiques de disparition de la double liaison et de la fonction thiol de la MMC, et les cinétiques de formation des groupements C-S à  $900\text{ cm}^{-1}$  et OH à  $3550\text{ cm}^{-1}$  lors de l'irradiation à  $\lambda > 300\text{ nm}$  en présence du système PGB avec TEMPO. Les résultats sans TEMPO sont présentés annexe IV.6.



**Figure 19 :** Cinétique de variation d'absorbance des bandes de diverses fonctions pour l'échantillon huile de coton époxydée + 0,25 équivalent MMC + 2% PGB (avec TEMPO) irradié à  $\lambda > 300\text{ nm}$

Lors de la première irradiation à  $\lambda > 300$  nm, nous observons la consommation simultanée de la double liaison et de la fonction thiol du MMC ainsi que la formation des liaisons C-S et des fonctions OH. Le greffage de la MMC sur l'huile époxydée et sa dimérisation ont donc lieu en même temps. La présence ou non de TEMPO dans le système PGB ne semble pas avoir d'impact majeur.

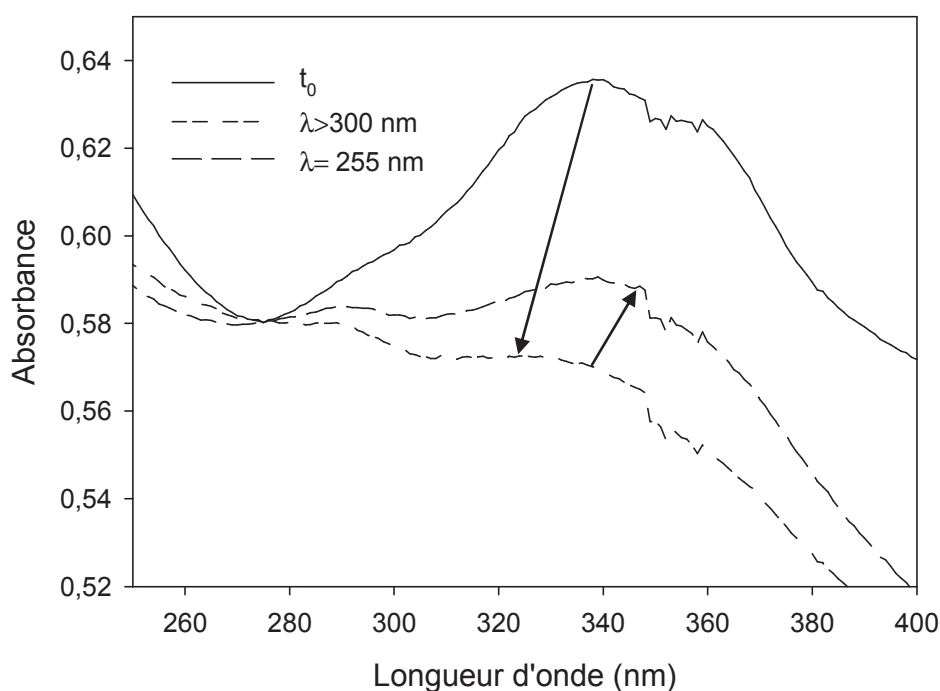


**Figure 20** : Cinétique de variation d'absorbance des bandes à  $3100$  et  $3550\text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillon huile de coton époxydée +  $0,25$  équivalent MMC +  $2\%$  PGB (avec TEMPO) irradié à  $255\text{ nm}$  pendant  $120\text{ min}$

Lors de l'irradiation de ces mêmes échantillons sous le rayonnement monochromatique de  $\lambda = 255\text{ nm}$ , nous observons une augmentation de la bande à  $3100\text{ cm}^{-1}$  consécutive à la rétrocyclisation de la MMC en présence de TEMPO. Le clivage du cyclobutane reste néanmoins très faible en raison de la faible intensité du rayonnement reçu. En l'absence de TEMPO, cette photo-réversibilité n'est pas observée. Par ailleurs, on constate que, quelle que soit la composition du système PGB, la formation de la fonction OH se poursuit, donc que l'homopolymérisation des fonctions époxy continue voire s'accélère.

## III.2.2.2. Par spectroscopie UV-visible

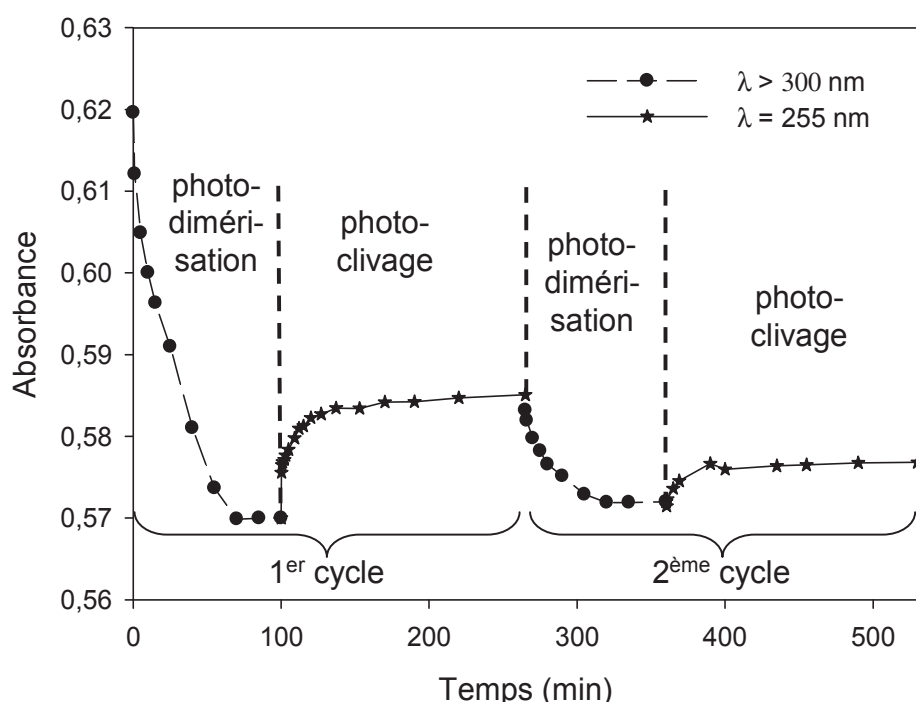
Conformément à ce qui est préconisé dans la littérature pour étudier la photo-réversibilité d'un système,<sup>27</sup> la cycloaddition [2+2] de la MMC a été suivie par spectrométrie UV-visible. En effet, en raison de la présence de nombreuses liaisons  $\pi$  conjuguées, la molécule de MMC présente une bande d'absorption très forte entre 275 et 375 nm avec un maximum à 330 nm. La dimérisation de la molécule par formation d'un cycle aliphatique se traduit par une diminution de l'intensité de cette bande d'absorption (figure 21).



**Figure 21** : Evolution de la bande d'absorbance à 330 nm sous irradiation polychromatique à  $\lambda > 300$  nm pendant 1 h, puis monochromatique à  $\lambda = 255$  nm pendant 3 h

La figure 22 présente, tout d'abord, l'évolution de l'absorbance de la MMC irradiée à l'état solide selon 2 cycles successifs d'irradiation. Nous pouvons constater que l'augmentation d'absorbance consécutive au photoclivage est plus faible lors du second cycle alors que la littérature montre un photoclivage total dans le cas de la coumarine.<sup>43</sup> Ceci peut s'expliquer par une réaction d'addition entre les fonctions thiol et les doubles liaisons éthyléniques de la MMC, réaction confirmée par l'apparition de la bande caractéristique de la liaison C-S à  $900\text{ cm}^{-1}$  en infrarouge et favorisée par la forte concentration de la MMC. Cette

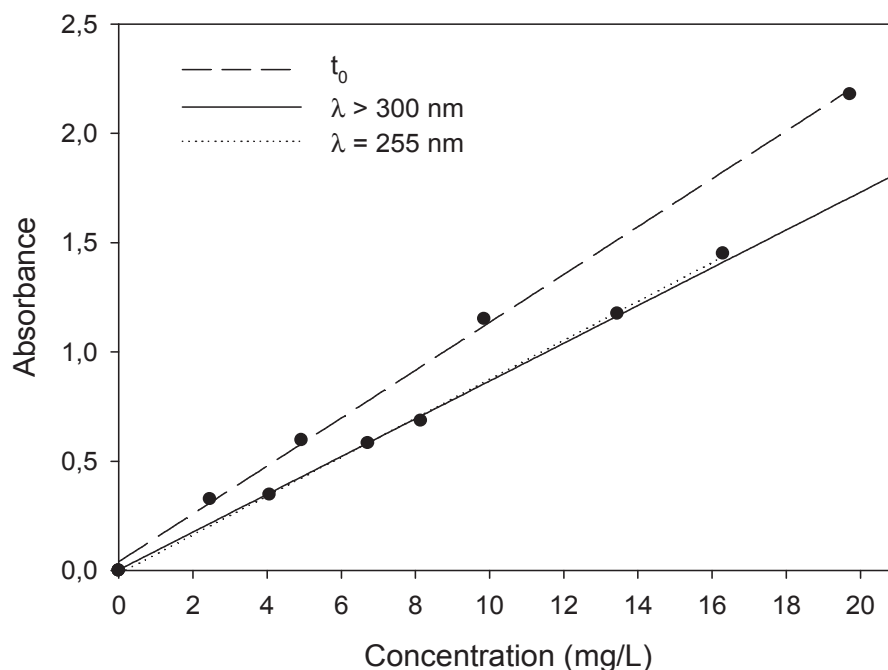
réaction, ajoutée au fait que le milieu réactionnel est à l'état solide, diminue l'efficacité de la photo-réversibilité au fil des cycles d'irradiation.



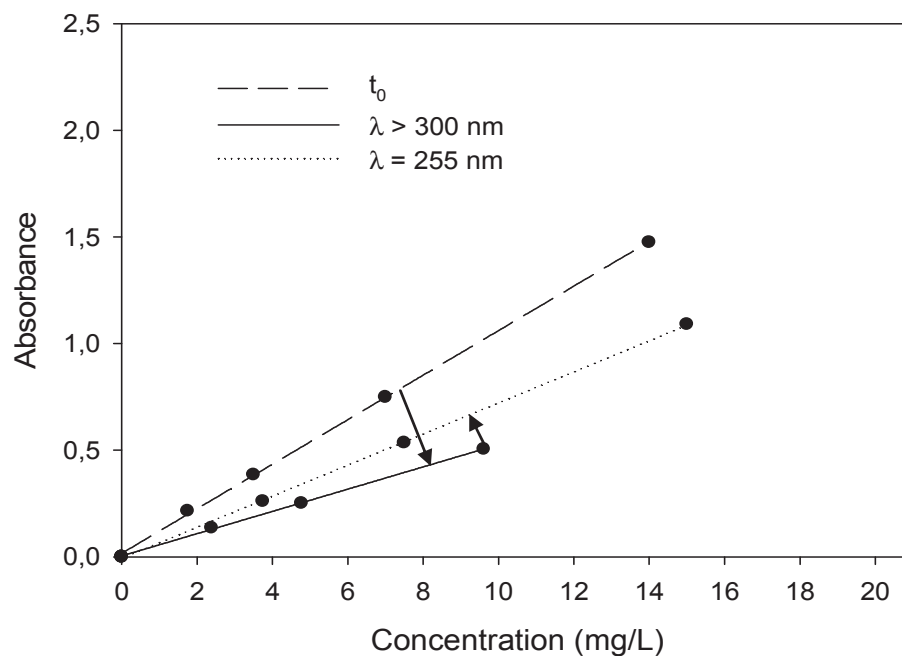
**Figure 22** : Evolution de l'absorbance à 330 nm en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation sur MMC irradié à l'état solide

La photoréversibilité de la MMC a ensuite été étudiée in situ, c'est-à-dire au sein des formulations à base d'huile de coton époxydée. Des solutions étalons de ces formulations dans l'acétonitrile à diverses concentrations  $C_{\text{étalon}}$  ont été réalisées et analysées en spectroscopie UV-visible. Le tracé de  $A = f(C_{\text{étalon}})$  a permis de déterminer le coefficient d'extinction molaire de ces formulations à 330 nm par application de la loi de Beer-Lambert (figures 23 et 24 – droites à  $t_0$ ). Ces mêmes formulations ont par ailleurs été déposées sur un support de verre, irradiées comme expliqué précédemment, solubilisées dans l'acétonitrile à diverses concentrations puis analysées en spectroscopie UV-visible. Les droites  $A = f(C)$  obtenues après chaque irradiation sont reportées sur les figures 23 (système PGB sans TEMPO) et 24 (système PGB avec TEMPO).





**Figure 23 :** Variation du coefficient d'extinction molaire à 330 nm du mélange huile de coton époxydée + 0,25 équivalent MMC + 1,5% en masse de PBG à 2 composés (sans TEMPO) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement



**Figure 24 :** Variation du coefficient d'extinction molaire à 330 nm du mélange huile de coton époxydée + 0,25 équivalent MMC + 2% en masse de PBG à 3 composés (avec TEMPO) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement

La diminution du coefficient d'extinction molaire du milieu après irradiation à  $\lambda > 300$  nm confirme la cyclodimérisation de la MMC. En revanche, l'augmentation du coefficient d'extinction molaire du milieu indiquant la rétrocyclisation par irradiation à  $\lambda = 255$  nm n'est observée qu'en présence de TEMPO. Dans ce cas, la réversibilité après 120 min d'irradiation à  $\lambda = 255$  nm est estimée à 30%.

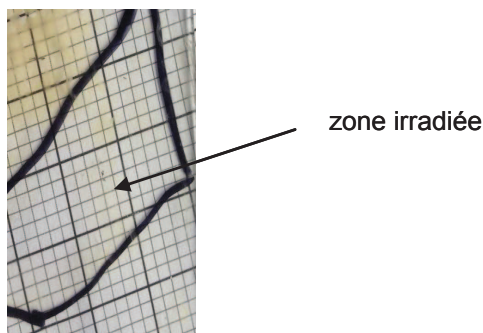
#### **IV. Elaboration et caractérisation des revêtements photo-réparants**

L'étude précédente ayant confirmé l'intérêt de la présence de TEMPO dans le système PGB au niveau de la photo-réversibilité de la dimérisation de la MMC, le PGB à 3 composés sera uniquement utilisé dans la suite de ce travail. La quantité de MMC a été fixée à 0,25 équivalent SH par rapport aux fonctions époxy, soit 20% en masse par rapport à l'huile de coton époxydée, afin de limiter les réactions secondaires de dimérisation (via la formation de ponts disulfure) et d'addition thiol-ène sur les molécules de MMC.

Le mélange huile de coton époxydée + 0,25 équivalent SH de MMC par rapport aux fonctions époxy + 2% en masse de PGB en solution à 90 mg/mL dans le dichlorométhane a donc été déposé sur une plaque de verre en une couche de très fine épaisseur ( $< 10$   $\mu\text{m}$ ). L'irradiation des films a été réalisée dans les conditions précédemment définies (40 min d'irradiation à température ambiante sous rayonnement  $\lambda > 300$  nm d'intensité  $I_0 = 120$   $\text{mW}/\text{cm}^2$  à 365 nm et sous air). Les propriétés du revêtement obtenu ont ensuite été caractérisées.

##### **IV.1. Aspect visuel**

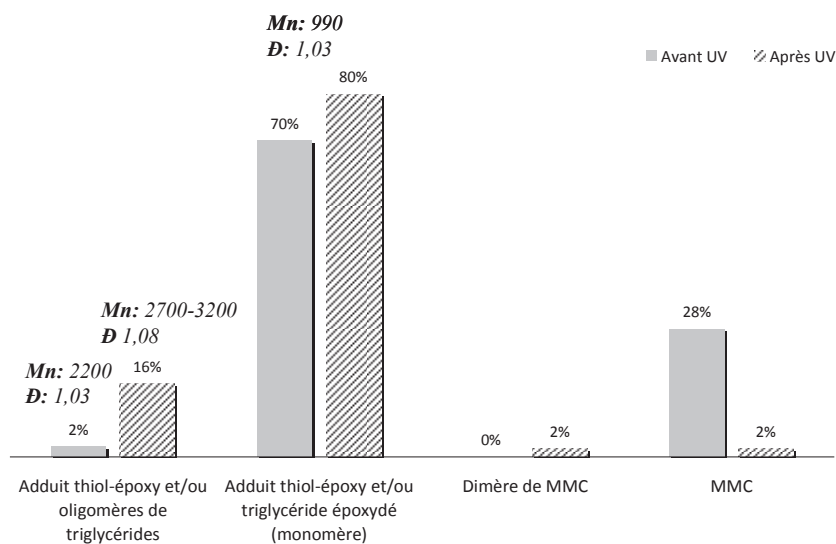
Alors qu'avant irradiation, la formulation est jaune et opaque, le revêtement obtenu après irradiation est transparent et incolore, confirmant l'incorporation de la MMC lors de la formation du film. Le film obtenu n'est pas collant et adhère très fortement au support de verre. Enfin, aucune odeur de thiol n'est détectable.



**Figure 25 :** *Film à base d'huile de coton époxydée + 0,25 équivalent de MMC  
+ 2% en masse PGB*

## IV.2. Extractibles

L'extraction a été réalisée selon le même mode opératoire que celui utilisé dans le chapitre 2 (III.6.). La fraction soluble a été analysée par SEC (dans le dichlorométhane en présence de 10% en masse d'un étalon interne (PMMA,  $M_n = 69500$  g/mol) (figure 26 - tableau en annexe IV.7.) et RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .



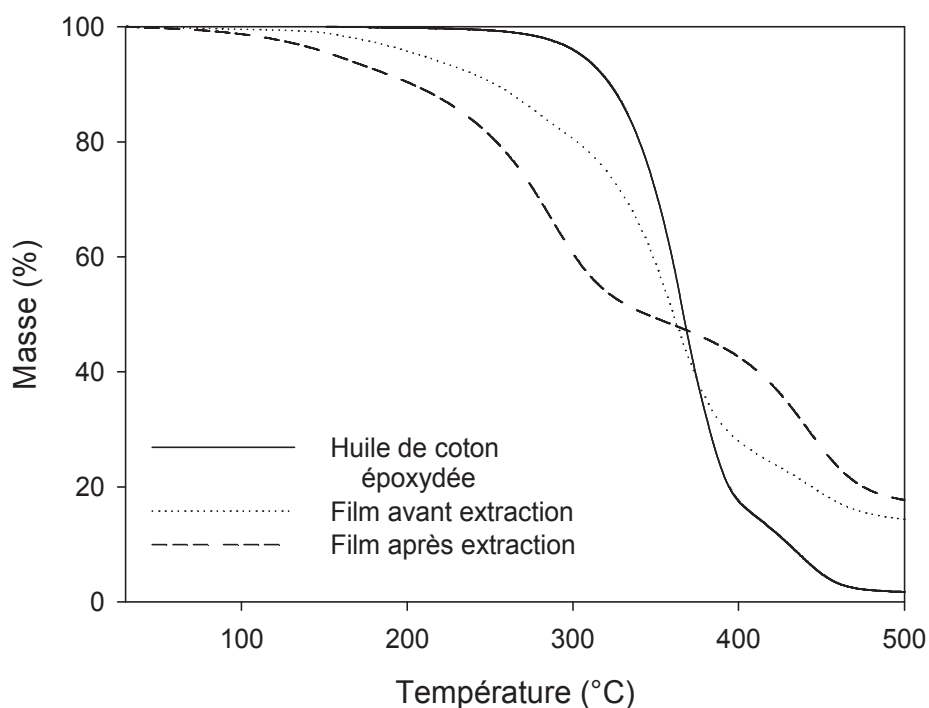
**Figure 26 :** *Composition des fractions solubles de l'échantillon huile de coton époxydée + 2% PGB (avec TEMPO) en présence de 0,25 équivalent MMC avant et après irradiation*

Après irradiation, la fraction soluble, estimée à 65% de la masse initiale, renferme très peu de MMC sous forme de mono- ou de dimère. Ces résultats nous permettent de dire que la plupart de la coumarine a été greffée sur les chaînes de triglycéride et qu'une réticulation a bien eu lieu, soit par photodimérisation des molécules de MMC greffées, soit par homopolymérisation des fonctions époxy.

L'analyse des fractions solubles par RMN  $^1\text{H}$  confirme l'absence de thiol résiduel dans le film. Les seuls extractibles détectés sont majoritairement des molécules de triglycérides époxydés et des adduits thiol-époxy et/ou oligomères de triglycérides époxydés de faible masse molaire.

### IV.3. Propriétés thermiques

Les films avant et après extraction ont été analysés par TGA et DSC sous atmosphère inerte à une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les résultats sont présentés figure 27 et tableau 4.



**Figure 27 :** *Courbes de dégradation thermique des films obtenus après 40 min d'irradiation avant et après extraction de l'huile de coton époxydée*

Echantillon	T <sub>d</sub> 95% (°C)	T <sub>d</sub> 5% (°C)	T <sub>g</sub> (°C)
Huile de coton époxydée	337	442	-44
Film avant extraction	202	n.d	-23
Film après extraction	134	n.d	-13

**Tableau 4** : Résultats des analyses TGA et DSC

On peut tout d'abord remarquer une dégradation thermique des films à plus basse température que pour l'huile époxydée. La dégradation se poursuit principalement en deux temps plus marqués pour le film après extraction : une première étape jusqu'à 300°C que l'on peut attribuer à la dégradation des molécules de triglycérides libres ou liées entre elles par homopolymérisation,<sup>44</sup> suivie d'une seconde étape que l'on peut attribuer à la dégradation des structures aromatiques. On peut également noter une moins bonne tenue thermique des films comparés à l'huile de coton époxydée de départ. Ceci peut s'expliquer par la coupure des liaisons C-S et S-S par chauffage, leur énergie de liaison étant plus faible que celle des liaisons C-C et C-O. Par ailleurs et comme attendu, l'incorporation de MMC dans le film se traduit par une augmentation de sa T<sub>g</sub>, les molécules non liées au réseau dans le cas du film avant extraction jouant le rôle de plastifiant.

#### IV.4. Dureté pendulaire

La dureté König des films obtenus après 40 min d'irradiation à  $\lambda > 300$  nm a été estimée à  $102 \pm 18$  s. Cette valeur est globalement trois fois plus élevée que celle des films obtenus par la voie thiol-ène (cf chapitre 2 III.4.) en raison de la présence des groupements coumarine.

#### IV.5. Propriétés de surface

Les propriétés de surface des matériaux avant extraction ont été déterminées par mesure d'angle de contact avec trois solvants (eau, glycérol, diiodométhane) de paramètres surfaciques connus. Chaque mesure a été réalisée 5 fois, la moyenne étant retenue. Les mesures sur les films après extraction n'ont pas pu être réalisées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.

	<b>Eau</b>	55,6 ± 3,0
<b>Angle de contact (°)</b>	<b>Diiodométhane</b>	7,6 ± 0,7
	<b>Glycérol</b>	73,3 ± 3,7
<b>Composante polaire <math>\gamma^p_s</math> (mN/m)</b>		7,1 ± 1,7
<b>Composante dispersive <math>\gamma^d_s</math> (mN/m)</b>		41,5 ± 3,0
<b>Energie de surface <math>\gamma_s</math> (mN/m)</b>		48,6 ± 1,2
<b>Polarité (%)</b>		14,6 ± 4,0

**Tableau 5** : Propriétés de surface des revêtements obtenus après 40 min d'irradiation à  $\lambda > 300$  nm

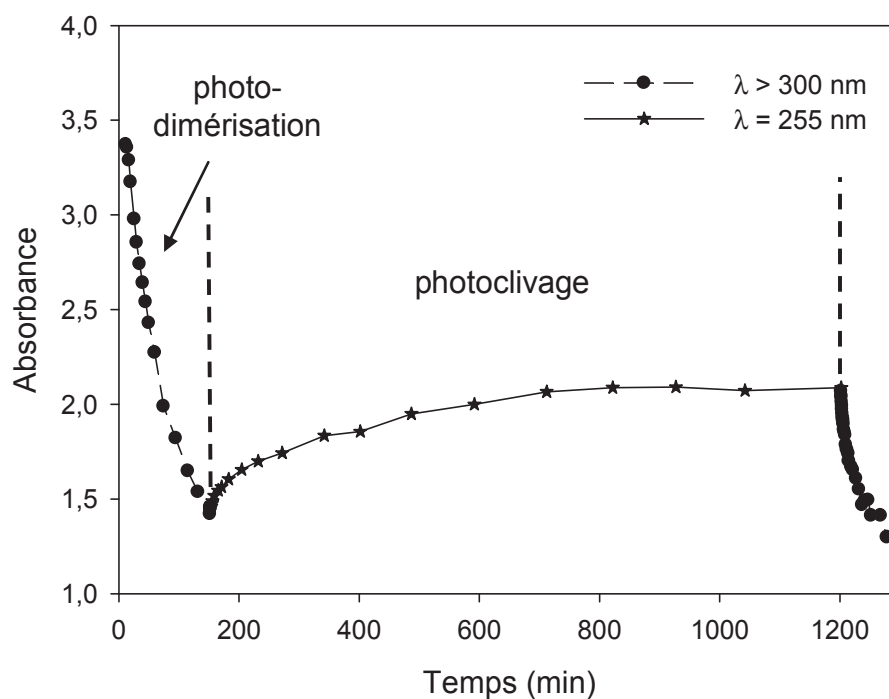
Nous remarquons que le film est apolaire et présente une polarité du même ordre de grandeur que celle des films obtenus dans le chapitre 2 (de 3 à 20% environ).

#### IV.6. Photo-réparation

Les films précédemment préparés à  $\lambda > 300$  nm ont ensuite été irradiés sous un rayonnement monochromatique à 255 nm ( $I_0 = 0,7$  mW/cm<sup>2</sup> mesuré à 255 nm), puis soumis à plusieurs cycles d'irradiation à  $\lambda > 300$  nm et  $\lambda = 255$  nm. Au cours de chaque cycle, des mesures d'absorbance du film à 330 nm ont été réalisées par spectroscopie UV-visible à différents temps d'irradiation (figure 28). Des mesures de dureté pendulaire ont également été effectuées entre chaque cycle (figure 29).

La figure 28 montre une diminution de l'absorbance quand on irradie le film à  $\lambda > 300$  nm et une augmentation quand on utilise un rayonnement à  $\lambda = 255$  nm. La photo-réversibilité est donc bien prouvée, même si la rétro réaction est extrêmement lente en raison de la faible intensité du rayonnement à 255 nm.

Les analyses d'extraction ayant montré l'efficacité du greffage de la MMC sur l'huile époxydée, et la réaction sous UV étant réalisée en présence de TEMPO, il y a donc une très faible probabilité que la réaction thiol-ène montrée sur la MMC seule puisse avoir lieu. La photo-réversibilité de notre système est donc optimale.

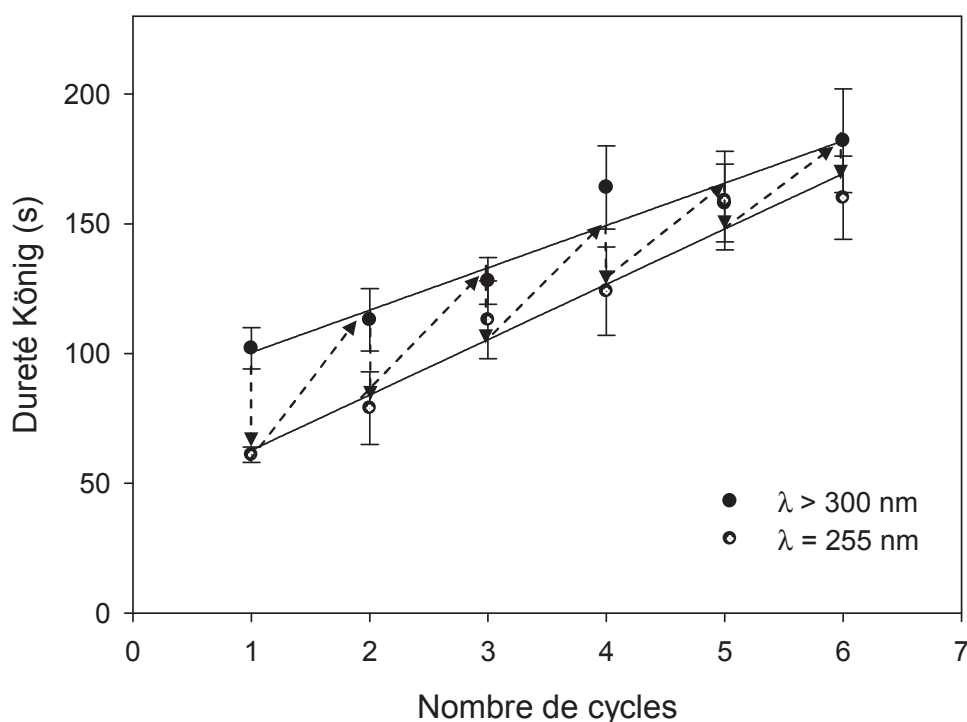


**Figure 28 :** Evolution de l'absorbance à 330 nm en fonction du temps et de la longueur d'onde d'irradiation

Cycle	Dureté König (s.)		Augmentation de dureté (%)
	Après irradiation à $\lambda > 300 \text{ nm}$	Après irradiation à $\lambda = 255 \text{ nm}$	
1	$102 \pm 8$	$84 \pm 7$	-
2	$113 \pm 12$	$62 \pm 3$	$110 \pm 20$
3	$128 \pm 9$	$80 \pm 14$	$125 \pm 18$
4	$164 \pm 16$	$113 \pm 15$	$160 \pm 28$
5	$158 \pm 15$	$123 \pm 17$	$155 \pm 27$
6	$182 \pm 20$	$159 \pm 19$	$178 \pm 33$
7	$186 \pm 16$	$160 \pm 16$	$182 \pm 30$

**Tableau 6 :** Evolution de la dureté König du revêtement après chaque irradiation

Le tableau 6 et la figure 29 montrent l'évolution des valeurs de dureté König des films mesurées après chaque irradiation. Nous observons tout d'abord une diminution de la dureté après chaque irradiation à 255 nm, preuve de la destruction des cycles préalablement formés sous UV à  $\lambda > 300$  nm. Par ailleurs, non seulement la dureté augmente après réparation sous UV à  $\lambda > 300$  nm, mais elle dépasse la valeur obtenue dans le cycle précédent. Ceci peut vraisemblablement s'expliquer par l'homopolymérisation des fonctions époxy qui se poursuit au cours de l'irradiation à  $\lambda > 300$  nm et accroît donc la réticulation des films.



**Figure 29 :** Evolution de la dureté König après chaque séquence d'irradiation

## Conclusion

Nous avons donc réussi à élaborer un revêtement constitué à 80% en masse d'huile de coton époxydée et renfermant 20% en masse d'une molécule dérivée de la coumarine (MMC). La molécule de MMC, dont la cyclodimérisation est réversible sous UV selon la longueur d'onde du rayonnement qu'elle reçoit, a pu être greffée sur l'huile de coton époxydée via une réaction d'addition thiol-époxy amorcée par un système photogénérateur de base (PGB). La présence de ce PGB favorise également l'homopolymérisation des fonctions époxy,



conduisant à la réticulation des molécules et renforçant les propriétés mécaniques du revêtement. La MMC, quant à elle, renforce la réticulation et la dureté du film et lui confère en plus un caractère auto-réparant grâce à la dimérisation sous UV-A des groupements coumarine.

## Références

- <sup>1</sup> F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W.H. Binder, *Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces*. Macromol. Rapid Commun., **34** (2014), 203-220
- <sup>2</sup> K. Jud, H.H. Kausch, J.G. Williams, *Fracture-mechanics studies of crack healing and welding of polymers*. J. Mater. Sci, **16** (1981), 204-210
- <sup>3</sup> C.M. Dry, N.R. Sottos, *Passive smart self-repair in polymer matrix composite materials*. In: *Conference on recent advances in adaptative and sensory materials and their applications*. Virginia, USA: Technomic (1992), 438-444
- <sup>4</sup> D.Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Self-healing polymeric materials: A review of recent developments*. Prog. Polym. Sci., **33** (2008), 479-522
- <sup>5</sup> E.B. Murphy, F. Wudl, *The world of smart healable materials*. Prog. Polym. Sci., **35** (2010), 223-251
- <sup>6</sup> Y. Yang, M.W. Urban, *Self-healing polymeric materials*. Chem. Soc. Rev., **42** (2013), 7446-7467
- <sup>7</sup> R.P. Wool, K.M. O'Connor, *A theory of crack healing in polymers*. J. Appl. Phys., **52** (1981), 5953-5963
- <sup>8</sup> C. Dry, *Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials*. Composite Struc., **35** (1996), 263-269
- <sup>9</sup> S.M. Bleay, C.B. Loader, V.J. Hawyer, L. Humberstone, P.T. Curtis, *A smart repair system for polymer matrix composites*. Composites Part A, **32** (2001), 1767-1776
- <sup>10</sup> C. Dry, *Matrix cracking repair and filling using active and passive modes for smart time release of chemicals from fibers into cement matrices*. Smart Mater. Struc., **3** (1994), 118-123
- <sup>11</sup> S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, *Autonomic healing of polymer composites*. Nature, **409** (2001), 794-797
- <sup>12</sup> S.H. Cho, M. Andersson, S.R. White, N.R. White, N.R. Sottos, P.V. Braun, *Polydimethylsiloxane-based self-healing materials*. Adv. Mater. **18** (2006), 997-1000
- <sup>13</sup> T. Yin, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, G.C. Yang, *Self-healing epoxy composites-preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent*. Composit. Sci. Technol, **67** (2007), 201-212
- <sup>14</sup> D.T. Everitt, R. Luterbacher, T.S. Coope, R.S. Trask, D.F. Wass, I.P. Bond, *Optimisation of epoxy blends for use in extrinsic self-healing fibre-reinforced composites*. Polymer, **69** (2015), 283-292

- 15 A.R. Jones, C.A. Watkins, S.R. White, N.R. Sottos, *Self-healing thermoplastic-toughened epoxy*. Polymer, **74** (2015), 254-261
- 16 M.M. Caruso, D.A. Delafuente, V. Ho, N.R. Sottos, J.S. Moore, S.R. White, *Solvent-promoted self healing epoxy materials*. Macromolecules, **40** (2007), 8830-8832
- 17 J. Yang, M.W. Keller, J.S. Moore, N.R. Sottos, *Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers*. Macromolecules, **41** (2008), 9650-9655
- 18 K.S. Toohey, N.R. Sottos, J.A. Lewis, J.S. Moore, S.R. White, *Self-healing materials with microvascular networks*. Nat. Mater, **6** (2007), 1198-1207
- 19 P. Cordier, F. Tournilhac, C. Solié-Ziakovic, L. Leibler, *Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly*. Nature **451** (2008), 977-980
- 20 L. Brunsveld, B.J.B. Folmer, E.W. Meijer, R.P. Sijbesma, *Supramolecular polymers*. Chem. Rev., **101** (2001), 4071-4098
- 21 X. Chen, M.A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S.R. Nutt, *A thermally remendable crosslinked polymeric material*. Science, **295** (2002), 1698-1702
- 22 E.B. Murphy, E. Bolanos, C. Shaffner-Hamann, F. Wudl, S.R. Nutt, M.L. Auad, *Synthesis and characterization of a single component thermally remendable polymer network: "Staudinger and Stille revisited"*. Macromolecules, **41** (2008), 5203-5209
- 23 J.N. Colema, U. Khan, Y.K. Gun'ko, *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. Adv. Mater., **18** (2006), 689-706
- 24 K.A. Williams, A.J. Boydston, C.W. Bielawski, *Towards electrically conductive, self-healing materials*. J. R. Soc. Interface, **4** (2007), 359-362
- 25 A.M. Schmide, *Electromagnetic activation of shape memory polymer networks containing magnetic nanoparticles*. Macromol. Rapid. Commun., **27** (2006), 1168-1172
- 26 <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/surlyn-ionomer-resin/products/molding-resin-cosmetics.html> (site consulté le 02/08/2015)
- 27 G. Kaur, P. Johnston, K. Saito, *Photo-reversible dimerisation reactions and their applications in polymeric systems*. Polym. Chem., **5** (2014), 2171-2186
- 28 T. Junkers, *Photo-cycloadditions for polymer modification and surface decoration*. Eur. Polym. J., **62** (2015), 273-280
- 29 H. Stobb, *Lichtreaktionen der Allo- und Isozimtsäuren*. Ber. Deuts. Chem. Gesel., **52B** (1919), 666-672

- 30 C.M. Chung, Y.S. Roh, S.Y. Cho, J.G. Kim, *Crack healing in polymeric materials via photochemical (2+2) cycloaddition*. Chem. Mater. **16** (2004), 3982-3984
- 31 M. Nagata, Y. Yamamoto, *Photoreversible poly(ethylene glycol)s with pendent coumarin group and their hydrogels*. Reac. Funct. Polym., **68** (2008), 915-921
- 32 Y. Chujo, K. Sada, T. Saegusa, *Polyoxazoline having a coumarin moiety as a pendant group. Synthesis and photogelation*. Macromolecules, **23** (1990), 2693-2697
- 33 J. Ling, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, *Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives*. Polymer, **53** (2012), 2691-2698
- 34 E. Sato, S. Nagai, A. Matsumoto, *Reversible thickness control of polymer thin films containing photoreactive derivative units*. Prog. Org. Coat., **76** (2013), 1747-1751
- 35 S.V. Radl, M. Roth, M. Gassner, A. Wolfberger, A. Lang, B. Hirschmann, G. Trimmel, W. Kern, T. Griesser, *Photo-induced crosslinking and thermal de-crosslinking in polynorbornenes bearing pendant anthracene groups*. Eur. Polym. J., **52** (2014), 98-104
- 36 J.L. Zheng, J. Wärna, F. Burel, T. Salmi, B. Taouk, S. Leveneur, *Kinetic modeling strategy for an exothermic multiphase reactor system: application to vegetable oils epoxidation by using Prileschajew method*. AIChE J., DOI: 10.1002/aic.15037
- 37 D.P. Nair, M. Podgorski, S. Chantani, T. Gong, W. Xi, C.R. Fenoli, C.N. Bowman, *The thiol-michael addition click reaction: a powerful and widely used tool in materials chemistry*. Chem. Mater., **26** (2014), 724-744
- 38 S. Chatani, T. Gong, B.A. Earle, M. Podgorski, C.N. Bowman, *Visible light initiated Thiol-Michael addition photopolymerization*. ACS. Macro. Lett., **3** (2015), 315-318
- 39 X. Sun, J.P. Gao, Z.Y. Wang, *Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: a photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups*. J. Am. Chem. Soc, **130** (2008), 8130-8131
- 40 J. Hu, J. Wang, T.H. Nguyen, H. Zhang, *The chemistry of amine radical cations produced by visible light photoredox catalysis*. Beil. J. Org. Chem., **9** (2013), 1977-2001
- 41 C.F. Carlberg, A. Vastesson, Y. Liu, W. van der Wijngaart, M. Johansson, T. Haraldsson, *Functional Off-Stoichiometry Thiol-ene-epoxy Thermosets Featuring Temporally Controlled Curing stages via an UV/UV dual cure Process*. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **52** (2014), 2604-2615

- <sup>42</sup> J. Dai, J. Kim, *Effect of photo dimerization of coumarins on their interaction with polymeric  $\beta$ -dextrines*. Korean J. Chem. Eng. **3** (2012), 323-328
- <sup>43</sup> S.R. Trenor, A.R. Shultz, B.J. Love, T.E. Long., *Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds*. Chem. Rev., 104(2004), 3059-3077
- <sup>44</sup> R. Wang, T. P. Schuman, *Vegetable oil-derived epoxy monomers and polymer blends: A comparative study with review*. EXPRESS Polym. Lett., **7** (2013), 272-292

## **Conclusion générale**



L'objectif général de cette thèse était d'élaborer des revêtements biosourcés constitués essentiellement d'huile végétale dont les molécules de triglycérides ont conservé leur squelette triester et en utilisant la chimie 'thiol-ène' ou 'thiol-époxy' amorcée sous UV.

Dans la première partie de ce travail, des revêtements ont été élaborés à partir d'huile de lin standolisée ou non et de divers thiols multifonctionnels et à squelette aliphatique. L'optimisation des conditions de la réaction 'thiol-ène' amorcée sous UV via des études cinétiques suivies par spectroscopie FTIR a permis de développer des formulations sans solvant, sans photoamorceur, ne renfermant que 0,5 équivalent SH par rapport aux doubles liaisons de l'huile, et permettant d'obtenir des films réticulés à température ambiante et sous air en 20 min d'exposition à un rayonnement polychromatique d'intensité  $I_0 = 120 \text{ mW/cm}^2$  à 365 nm. Ces conditions expérimentales se démarquent nettement de celles habituellement utilisées dans la littérature puisque les temps de réaction et les quantités de réactifs utilisés sont beaucoup plus faibles. Par ailleurs, une étude approfondie de la réaction mise en jeu dans ce système, via notamment l'utilisation de la technique de spectrométrie de masse, a permis de montrer une forte participation de l'oxygène de l'air à la réalisation des films, l'oxydation préalable des esters gras semblant même favoriser l'addition thiol-ène. Les revêtements obtenus ont ensuite été caractérisés. Quels que soient la nature du thiol utilisé et le degré de standolisation de l'huile, ces revêtements sont tous transparents, hydrophobes, souples, anti-UV et ne renferment pas d'autres extractibles que d'éventuelles molécules de triglycérides faiblement insaturés. La dureté et la Tg de ces films augmentent dans le temps grâce à l'oxydation à l'air qui se poursuit au cours de leur vieillissement. Enfin, il est à noter que ces matériaux présentent des propriétés au moins équivalentes à celles des films obtenus classiquement par siccation de l'huile de lin à l'air en des temps beaucoup plus longs. Les meilleures propriétés physicochimiques ont été obtenues pour des revêtements composés à 85% (en masse) d'huile de lin standolisée à 35% et 15% (en masse) et de 1,6-hexanedithiol. Cette méthode de préparation de revêtements à base d'huile de lin par la chimie 'thiol-ène' constitue donc une alternative très intéressante à la siccation des huiles qui est généralement catalysée par des métaux lourds.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'élaboration de revêtements à partir d'huile de coton époxydée et d'une molécule photodimérisable dérivée de la coumarine et possédant une fonction thiol. Cette molécule photosensible a été greffée sur l'huile de coton via une réaction 'thiol-époxy' amorcée sous UV en présence d'un photogénérateur de base.



Suite à l'étude de l'influence des divers paramètres expérimentaux sur cette réaction, une formulation renfermant 0,25 équivalent SH de 7-mercapto-4-méthylcoumarine (MMC) par rapport aux fonctions époxy, soit une composition massique de 80/20 huile de coton époxydée/MMC, et 2% en masse d'un système photogénérateur de base (PGB) à 3 composés a été définie. L'étude approfondie de la réaction a permis de montrer que le système PGB permet d'amorcer non seulement l'addition thiol-époxy mais aussi l'homopolymérisation des fonctions époxy, permettant de ce fait une réticulation accrue des revêtements. Ces revêtements ont ensuite été obtenus à 30°C et sous air après 40 min d'exposition à un rayonnement polychromatique d'UV-A ( $\lambda > 300$  nm) d'intensité  $I_0 = 120$  mW/cm<sup>2</sup> à 365 nm. Le revêtement obtenu est transparent, hydrophobe et très dur. La photo-réversibilité de la MMC greffée a été mise en évidence et sa présence dans le revêtement permet de renforcer la réticulation et les propriétés mécaniques du film et de lui conférer une capacité d'autoréparation sous UV.

Cette deuxième étude mériterait d'être approfondie en vue d'optimiser la quantité de MMC greffée en termes de propriétés mécaniques et de photo-réparation. En particulier, il serait intéressant de jouer sur la stœchiométrie en fonctions thiol et ène de façon à limiter la réaction secondaire d'homopolymérisation des fonctions époxy afin de mieux caractériser la capacité de photo-réparation. A plus long terme, pour renforcer les propriétés mécaniques des revêtements, on peut envisager une réticulation supplémentaire irréversible avec des dithiols de structures différentes. Une étude pour déterminer le meilleur rapport molaire entre les molécules photodimérisables et les dithiols devra alors être menée pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques et une capacité autocicatrisante optimale. Il pourrait également être envisageable, dans le futur, de combiner la photo-réversibilité avec une réversibilité thermique, comme la réaction de Diels-Alder, ou des interactions par liaison hydrogène.

# **Annexes**



### **I.1. Spectroscopie IRTF**

Le suivi cinétique des réactions sous UV a été réalisé avec un spectromètre Brüker Vertex 70 piloté par le logiciel Opus 6.5 et muni d'un système ATR MKII Golden Gate de Specac. La platine ATR possède les caractéristiques suivantes :

- platine chauffante permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 300°C
- accessoire permettant de fixer une fibre optique reliée à une lampe UV au-dessus du cristal d'analyse
- cristal diamant d'indice  $n_1 = 2.4$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$
- angle d'incidence  $\theta = 45^\circ$
- système monoréflexion.

Une goutte du mélange réactionnel est prélevée et déposée sur le cristal. Un film de polyéthylène et un filtre en quartz sont disposés au-dessus afin de former une fine couche homogène du mélange. L'irradiation est effectuée au moyen d'une lampe Hg-Xe (Hamamatsu LC8) (rayonnement monochromatique). L'intensité du rayonnement est mesurée au niveau de l'échantillon à l'aide d'un radiomètre (Vilber VLX-3W) équipé d'une sonde à 365 nm.

### **I.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN $^1\text{H}$ )**

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker (300 MHz). Le chloroforme deutéré a été utilisé comme solvant. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en parties par millions (ppm) par rapport au singulet du TMS utilisé comme référence interne ( $\delta=0$ ).

### **I.3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)**

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en poids ( $M_w$ ) et les indices de

polydispersité ( $\bar{D} = M_w/M_n$ ) des différents échantillons ont été mesurés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) sur un système Varian 50 plus équipé d'une pré-colonne (Polymer Laboratories, PL gel 5 $\mu$ m Guard, 50 x 7,5 mm) complétée par deux colonnes (Polymer Laboratories, 2 PL gel 5 $\mu$ m MIXED-D columns, 2 x 300 x 7,5 mm) et d'un détecteur RI (réfractomètre différentiel : sensibilité 2,5.10<sup>7</sup> RIU/mV, longueur d'onde 880  $\pm$  30 nm). Le dichlorométhane a été utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min à 35°C. La calibration a été réalisée au moyen de standards PMMA et les masses molaires sont données en équivalent PMMA.

#### **I.4. Spectrométrie de masse sous ionisation electrospray (ESI-MS) et spectrométrie de masse en tandem (ESI-MS/MS)**

La technique ESI permet l'ionisation à pression atmosphérique, par application d'un champ électrique élevé, d'un spray de solution analyte. Les analyses ont été réalisées par un piège ionique quadripolaire QIT (HCT Ultra, Bruker) équipé d'une source electrospray et d'un détecteur de type channeltron. Les spectres ont été enregistrés avec les conditions suivantes :

Ion source : ESI+	Skimmer : 40V	Fenêtre de sélection d'ion
Dry Temp : 300°C	Cap Exit : 80V	précurseur: +/- 1.0 $m/z$
Nebulizer : 10.00 psi	Trap Drive : 48	Energie de fragmentation des
Dry Gas : 5.00 L/min	Gamme de masse : 50-1500 $m/z$	ions en MS/MS : variable
HV capillary : -3000 V	Vitesse de balayage 8100 $m/z$ s <sup>-1</sup>	suivant l'ion (entre 0.4 et 0.8)

#### **I.5. Spectrométrie de masse ESI-Q-TOF ou IMS**

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre Q-TOF (Synapt HDMS G2) équipé d'une source ESR avec un analyseur hybride ainsi qu'une cellule TWIMS. Les spectres ont été enregistrés avec les conditions suivantes :

Instrument Configuration IMS/MS	Instrument Configuration HRMS
Polarity ES+ Resolution 30000 Analyser HR Mode Acquisition mass range 50.000 - 2000.000 Capillary (kV) 3.0000 Source Temperature (°C) 90 Sampling Cone 40.0000 Extraction Cone 5.0000 Source Gas Flow (mL/min) 0.00 Desolvation Temperature (°C) 250 Cone Gas Flow (L/Hr) 0.0 Desolvation Gas Flow (L/Hr) 500.0  Trap Collision Energy 4.0 Transfer Collision Energy 0.0 Trap Gas Flow (mL/min) 2.00 HeliumCellGasFlow 180.00 IMS Gas Flow (mL/min) 90.00  Source Wave Velocity (m/s) 200 Source Wave Height (V) 0.2 Trap Wave Velocity (m/s) 311 Trap Wave Height (V) 6.0 IMS Wave Velocity (m/s) 650 IMS Wave Height (V) 40.0 Transfer Wave Velocity (m/s) 191 Transfer Wave Height (V) 0.1 IMS Wave Delay (µs) 450	Polarity ES+ Resolution 30000 Acquisition mass range 50.000 - 2000.000 Analyser HR Mode Capillary (kV) 3.0000 Source Temperature (°C) 90 Sampling Cone 40.0000 Extraction Cone 5.0000 Source Gas Flow (mL/min) 0.00 Desolvation Temperature (°C) 250 Cone Gas Flow (L/Hr) 0.0 Desolvation Gas Flow (L/Hr) 500.0  Paramètres ESI/IMS/MS-MS Identique à ceux de l'IMS/MS  LM Resolution 4.9 HM Resolution 15.0 Trap Collision Energy 4.0 Transfer Collision Energy 30.0

## I.6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

Un appareil TA instrument Q500 a été utilisé. Il est composé de deux éléments principaux : une microbalance très sensible couplée à un four régulé en température. La microbalance est capable de détecter une variation de 0,1 µg pour une capacité maximale de 1,3 g. L'échantillon est placé dans une coupelle en platine et le fléau maintient le plateau en équilibre via un courant proportionnel à la masse supportée. La température est régulée entre 30°C et 1000°C avec des montées en température jusqu'à 200°C/min. Un thermocouple à

proximité de l'échantillon assure un suivi de la température et régule la puissance de chauffage. L'étalonnage a été effectué avec de l'Alumel et du Nickel dont les points de Curie sont respectivement de 163°C et 358°C. Toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de montée en température fixée à 5°C/min, sous azote (20 mL/min), avec des prises d'essai variant de 5 à 15 mg.

### I.7. Angle de contact

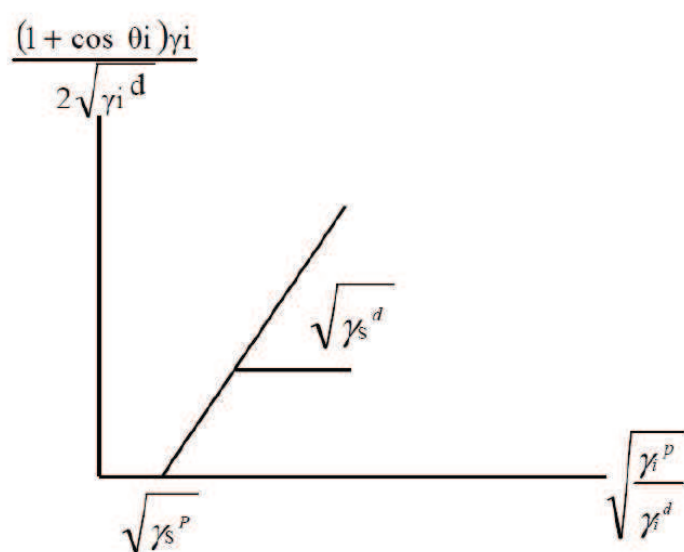
Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un appareil Digidrop GBX Instruments. Une goutte du liquide est déposée sur le matériau et l'angle de contact est mesuré grâce à une caméra reliée à un logiciel d'analyse d'image (logiciel Windrop++, goniomètre GBX Digidrop ASE). Trois liquides (eau, éthylèneglycol, diiodométhane) de paramètres surfaciques connus ont été utilisés.

Liquide	Tension superficielle $\gamma_s$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Composante polaire $\gamma_s^p$ (mN.m <sup>-1</sup> )	Composante dispersive $\gamma_s^d$ (mN.m <sup>-1</sup> )
Eau	72,8	51,0	21,8
Glycérol	64	30	34
Diiodométhane	49,8	1,3	48,5

Les énergies de surface du matériau ont été calculées en utilisant la méthode d'Owens-Wendt à 2 composantes. Dans ce modèle, on considère que l'énergie de surface du solide s'exprime sous la forme  $\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$ , avec  $\gamma_s^d$  la composante dispersive et  $\gamma_s^p$  la composante polaire du matériau.

L'équation reliant les composantes polaires et dispersives à l'angle de contact (équation 1) nous donne accès aux composantes du matériau en traçant  $\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}}$  en fonction de  $\sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$  (figure 1).

$$\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}} + \sqrt{\gamma_s^d}$$



**Figure 1 :** Régression linéaire  $\frac{\gamma_i(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_i^d}} = f \sqrt{\frac{\gamma_i^p}{\gamma_i^d}}$

## I.8. Spectrométrie UV-visible

Le principe de la spectrométrie UV-visible consiste à faire passer au travers d'une solution un faisceau de lumière monochromatique balayant une gamme de longueurs d'onde. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-visible Cary 100 VARIAN piloté par le logiciel Cary WinUV.



### **I.9. Analyse enthalpique différentielle (DSC)**

L'appareil utilisé est un appareil TA instruments DSC Q2000. Le principe de mesure de la DSC à flux de chaleur est basé sur la mesure de différence des flux de chaleur échangés entre l'échantillon et la référence.

Lorsque le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures  $T_E$  de l'échantillon et  $T_R$  de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en dessous de plateaux supportant les coupelles. La température  $T_0$  du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles.

### **I.10. Dureté pendulaire König**

La dureté pendulaire König a été mesurée à l'aide d'un pendule SP0500 de Labomat Essor. Ce test consiste à mesurer le temps que met le pendule König à s'amortir d'un angle de  $6^\circ$  à  $3^\circ$  pour les différents revêtements (cf. norme ISO 1522). Ce temps est directement corrélé à la dureté du film de polymère. Les mesures ont été effectuées sur trois endroits de la plaque, la moyenne étant retenue.

Une plaque en verre est fournie afin de pouvoir calibrer l'appareil.

## II.1. Calcul de la composition de l'huile de lin

Une valeur d'intégration égale à 1 a été attribuée au massif correspondant aux 4 protons du groupement  $\text{CH}_2$  du glycérol et sortant à 4,2 ppm, d'où :

$$\text{Intégration pour chaque proton } H = \frac{1}{4} = 0,25$$

Lors de l'attribution des déplacements chimiques  $\delta$  aux différents protons du spectre de l'huile de lin, nous avons obtenu les résultats suivants :

$\delta$ (ppm)	Groupement	Type de proton	Intégration
0,88	$\text{CH}_3$ - autres acides	F	1,0777
0,97	$\text{CH}_3$ - acide linoléique	J	1,2379
1,30	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	D	10,032
1,60	$-\text{CH}_2-$ en $\beta$ de $-\text{COO}-$	H	-
2,05	$-\text{CH}_2-$ en $\alpha$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	C	2,6501
2,30	$-\text{CH}_2-$ en $\alpha$ de $-\text{COO}-$	E	1,5093
2,80	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	B	1,6979
4,20	$-\text{CH}_2-\text{OOC}-$	G	1
5,35	$-\text{CH}=\text{CH}-$ et $\text{CH}-\text{OOC}-$	A+I	3,2477

Les nombres moyens de molécules de chaque type d'acide gras par molécule de triester sont donnés par les relations :

*Nombre de molécules d'acide linoléique (ALn) par molécule de triester :*

$$N_{\text{ALn}} = \frac{\text{Intégration } \text{CH}_3 \text{ d'acide linoléique} / 3}{\text{Intégration totale des } \text{CH}_3 / 9} = \frac{1,2379 / 3}{(1,0777 + 1,2379) / 9} = 1,6038$$

*Nombre de groupements ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ) par molécule de triester :*

$$\frac{\text{Intégration d'un proton } H_B / 2}{\text{Intégration d'un proton } H} = \frac{1,6979 / 2}{0,25} = 3,3958$$

Nombre de groupements  $(-CH=CH-\textbf{CH}_2-CH=CH-)$  d'ALn par molécule de triester =  $2 \times$   
nombre de molécules d'ALn =  $2 \times 1,6038 = 3,2076$

Nombre de molécules d'acide linoléique (AL) par molécule de triester =  $3,3958 - 3,2076 =$   
 $0,1882$

Nombre d'insaturations par molécule de triester :

$$N_{><} = \frac{\text{Intégration des protons } (-CH=CH_2)/2}{\text{Intégration d'un proton H}} = \frac{(3,2477 - 0,25)/2}{0,25} = 5,9954 \sim \mathbf{6}$$

Nombre d'insaturations provenant de ALn par molécule de triester = Nombre de molécules  
d'ALn  $\times$  Nombre d'insaturations par molécule d'ALn =  $1,6038 \times 3 = 4,8144$

Nombre d'insaturations provenant de AL par molécule de triester =  $0,1882 \times 2 = 0,3764$

Nombre de molécules d'acide oléique (AO) par molécule de triester =  $5,9954 - 0,3764 -$   
 $4,8144 = 0,8046$

Nombre de molécules d'acides saturés (AS) par molécule de triester =  $3 - 1,6038 - 0,8046 -$   
 $0,1882 = 0,4034$

Masse totale d'acides gras par molécule de triester =  $1,6038 \times M_{\text{ALn}} + 0,8046 \times M_{\text{AO}} +$   
 $0,1882 \times M_{\text{AL}} + 0,4034 \times M_{\text{AS}} = 1,6038 \times 278 + 0,1882 \times 280 + 0,8046 \times 282 + 0,4034 \times 256$   
 $= 828,7 \text{ g/mol}$

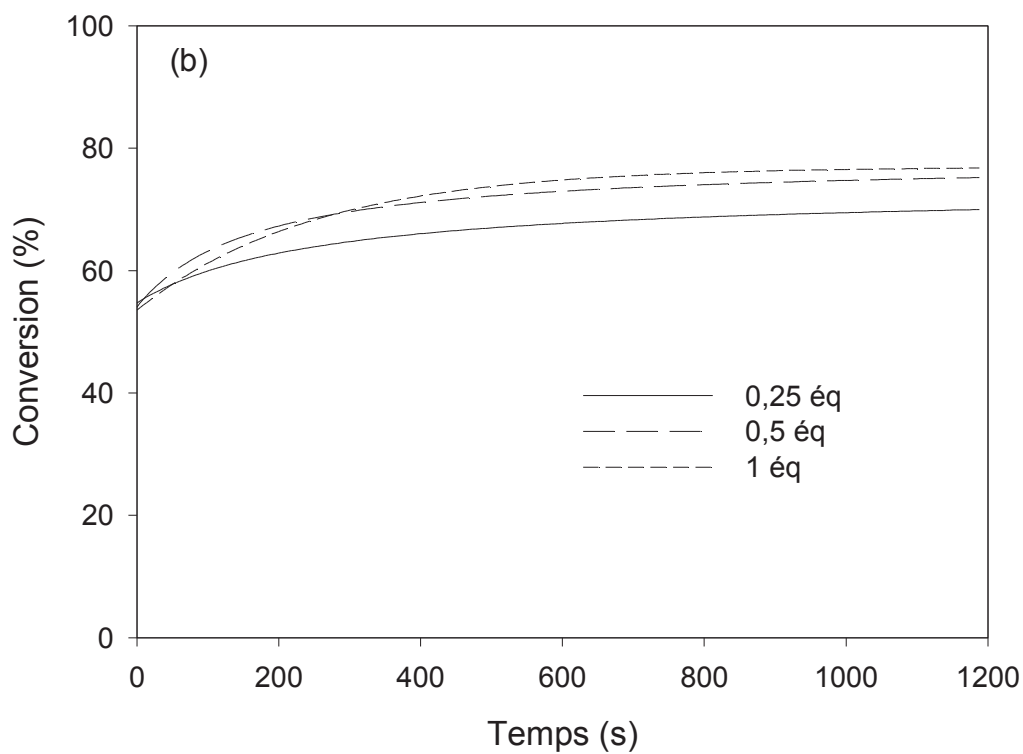
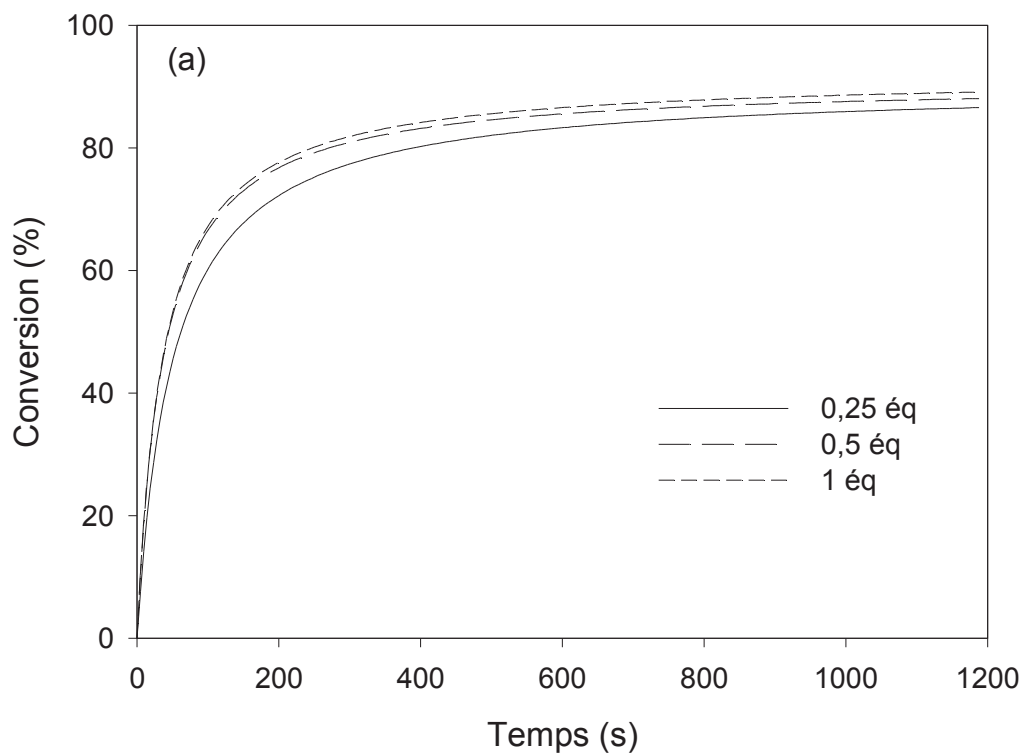
$$\text{Pourcentage d'acide linoléique} = \frac{1,6038 \times M_{\text{ALn}}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{53,8\%}$$

$$\text{Pourcentage d'acide linoléique} = \frac{0,1882 \times M_{\text{AL}}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{6,4\%}$$

$$\text{Pourcentage d'acide oléique} = \frac{0,8046 \times M_{\text{AO}}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{27,4\%}$$

$$\text{Pourcentage d'acides saturés} = \frac{0,4034 \times M_{\text{AS}}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{12,5\%}$$

## II.2. Influence de la quantité d'EGBMA sur la cinétique de conversion des doubles liaisons de l'huile de lin (a) native et (b) standolisée à 55%



### II.3. Analyse SEC des mélanges huile de lin standolisée + 0,5 équivalent de dodécane-thiol avant et après irradiation

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	17,8	53,1	1,04	PMMA (étalon)
16,1-16,9	2200-5100	--	62	1,27	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		22,2	--	1,01	
17,5	885-1300	--	10,4	1,04	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		35,0	--	1,01	
18,6	275	--	4,5	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	25	--	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 1 :** Huile de lin standolisée à 35% + 0,5 équivalent de dodécane-thiol

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	21,2	57,1	1,04	PMMA (étalon)
16,3-16,8	2200-4500	--	11,9	1,03	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		32,6	--	1,01	
17,5	885-1300	--	22,3	1,03	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		26,1	--	1,01	
18,6	275	--	8,7	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	20,1	--	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 2 :** Huile de lin standolisée à 55% + 0,5 équivalent de dodécane-thiol

#### II.4. Analyses TGA des films obtenus à partir des huiles de lin native et standolisées et siccativées ou réticulées en présence de 0,5 équivalent SH de différents thiols

Thiol	Huile de lin	T <sub>d</sub> 95% (°C)	T <sub>d</sub> 5% (°C)
Hexanedithiol	Native	234	456
	Standolisée à 35%	244	459
	Standolisée à 55%	199	500
EGBMA	Native	181	> 580
	Standolisée à 35%	182	548
	Standolisée à 55%	182	> 580
PETMP	Native	273	495
	Standolisée à 35%	262	492
	Standolisée à 55%	219	500
Aucun (après 3 mois de siccativéation)	Native	180	576
	Standolisée à 35%	179	511
	Standolisée à 55%	175	481

### II.5. Analyse SEC des extractibles issus des mélanges huile de lin + 0,5 équivalent SH de thiol avant et après 20 min d'irradiation polychromatique

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	11	44	1,04	PMMA (étalon)
16,4-16,8	2200-6400	--	9	1,12	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		2	--	1,03	
17,5	885	62	45	1,01	Triglycéride (monomère)
18,6	190	--	1	1,03	Dimère d'hexanedithiol
19,7	90	25	1	1,02	Hexanedithiol

**Tableau 1 :** Huile de lin native + 0,5 équivalent SH d'hexanedithiol

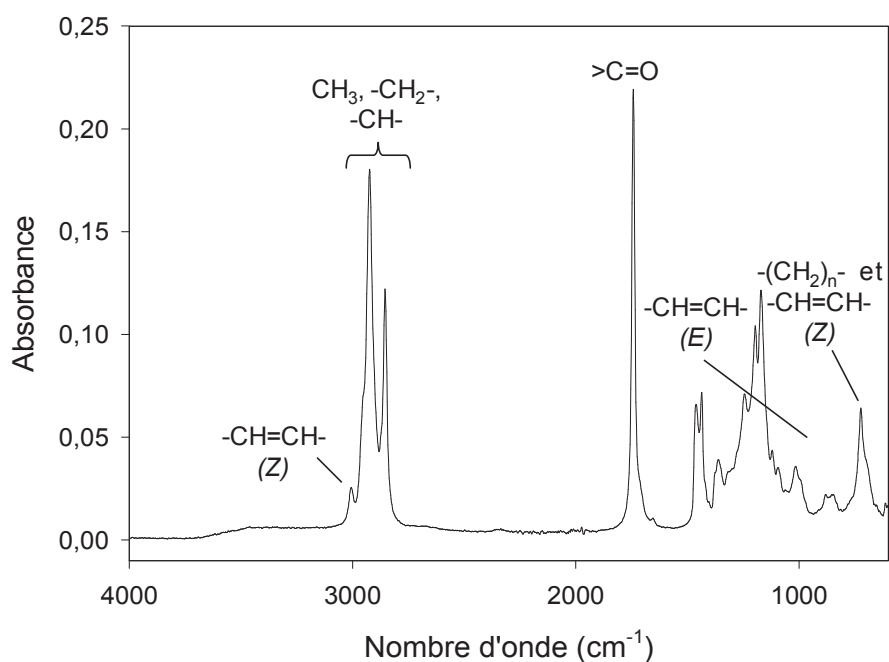
Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	20	72	1,03	PMMA (étalon)
16,4-16,8	2200-5500	--	10	1,24	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		17	--	1,03	
17,5	885	37	18	1,03	Triglycéride (monomère)
--	--	--	-	--	Dimère d'EGBMA
18,4	190	26	--	1,02	EGBMA

**Tableau 2 :** Huile de lin standolisée à 35% + 0,5 équivalent SH d'EGBMA

### III.1. Protocole de synthèse des esters gras méthyliques

Dans un ballon de 50 mL muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant, introduire l'acide oléique (ou l'acide élaïdique) (5g, 17 mmol) et 30 mL de méthanol. Ajouter ensuite goutte à goutte environ 0,3 mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Après 24h d'agitation à reflux, deux phases sont obtenues : une phase alcoolique et une phase lipophile. Transférer la phase lipophile contenant l'ester dans un tube propre, puis laver la phase alcoolique avec du diéther (2×30 mL) en transférant la phase ester dans le tube contenant la première phase lipophile. Laver l'ester ainsi obtenu avec de l'eau (30 mL), sécher sur  $\text{MgSO}_4$  et évaporer le solvant.

### III.2. Spectres IR des esters gras modèles



**Figure 1 :** Spectre IR-TF de l'oléate de méthyle



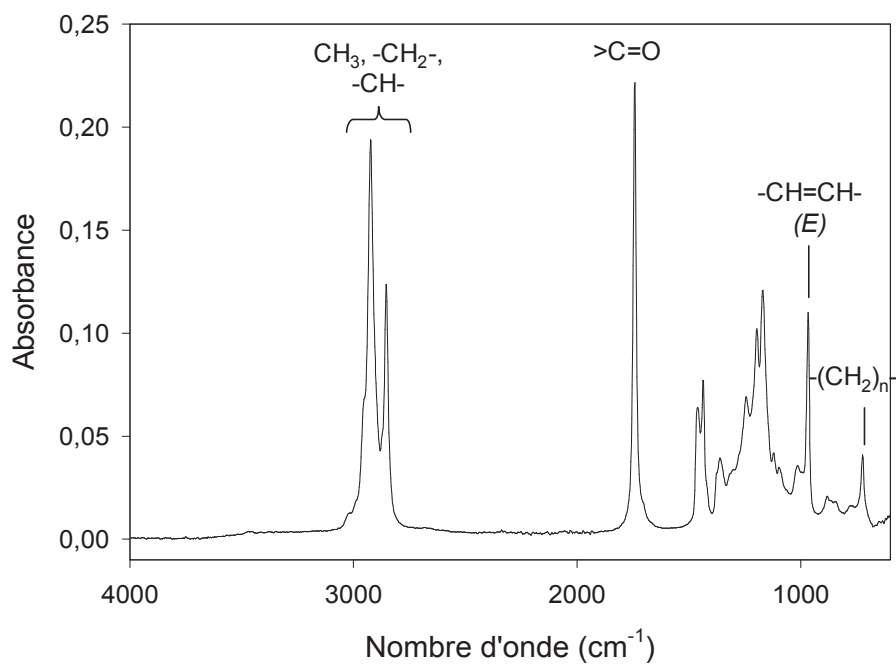
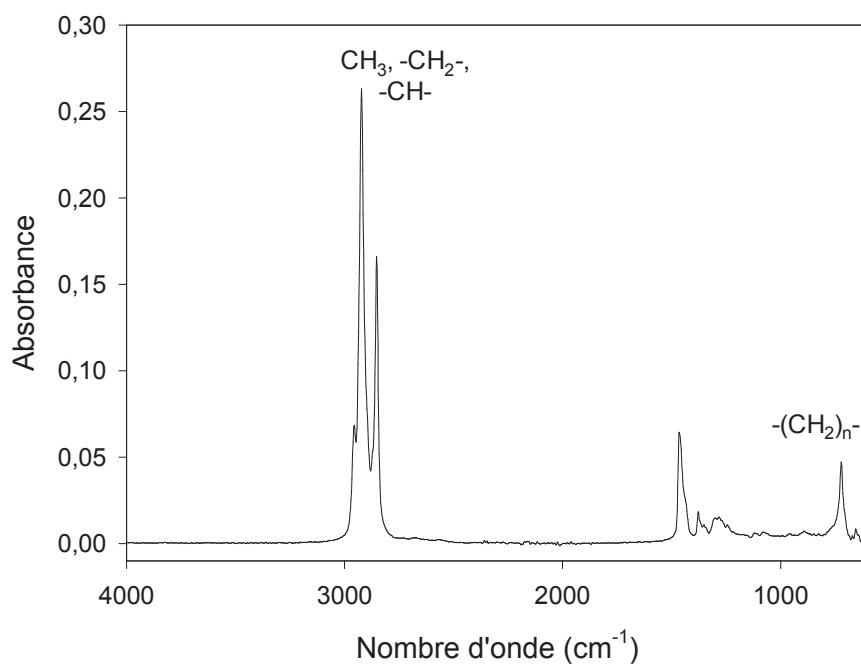


Figure 2 : Spectre IR-TF de l'élaidate de méthyle

### III.3. Spectre IR du dodécane-thiol



### III.4. Spectres RMN $^1\text{H}$ des esters gras modèles

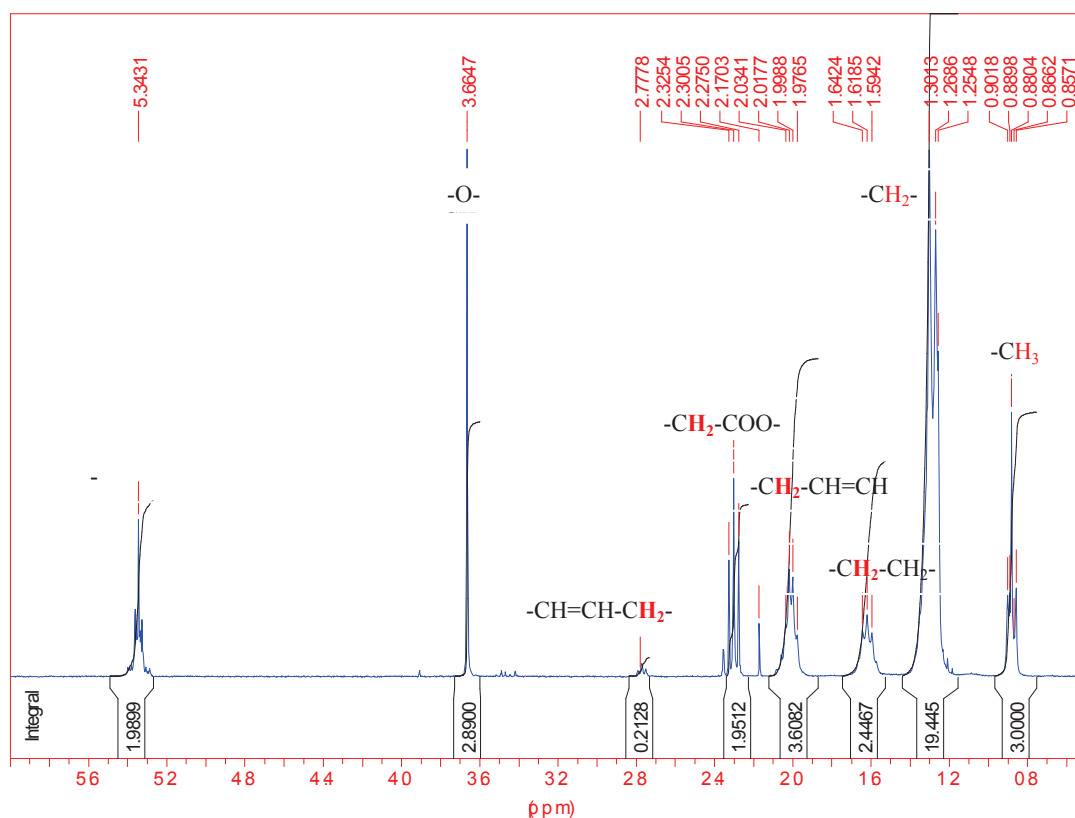


Figure 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle (échantillon A)

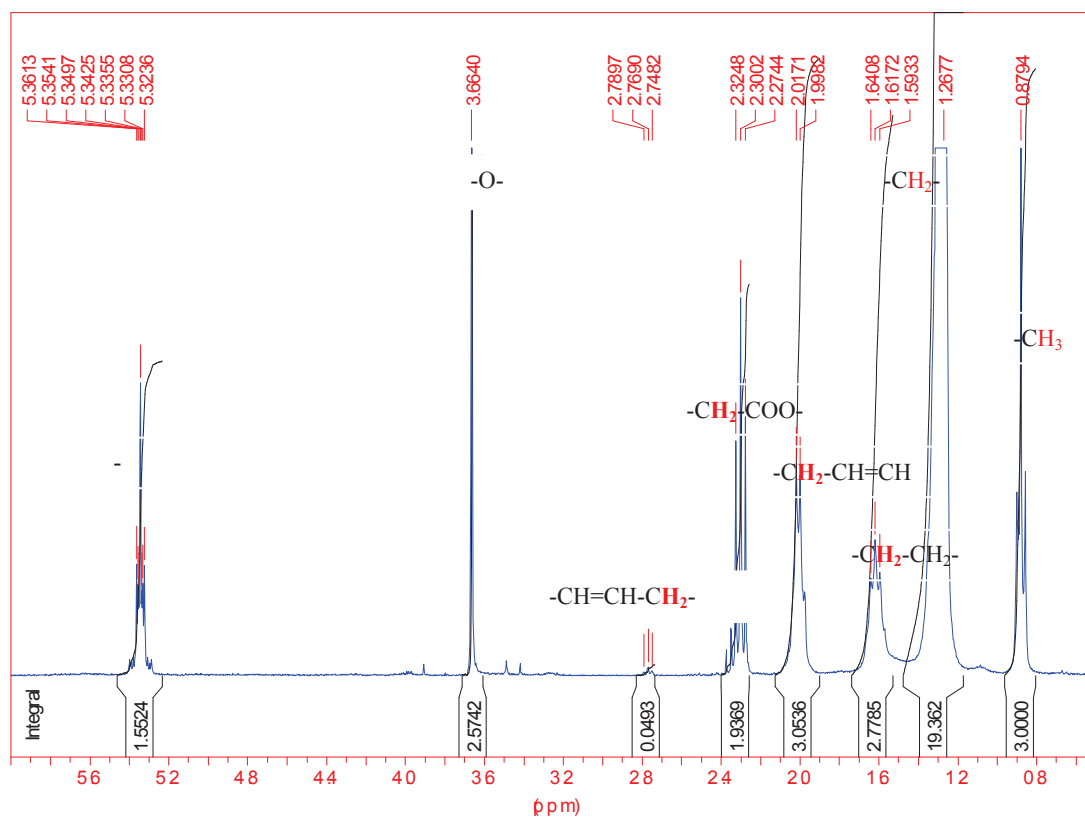


Figure 2 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'oléate de méthyle oxydée (échantillon B)

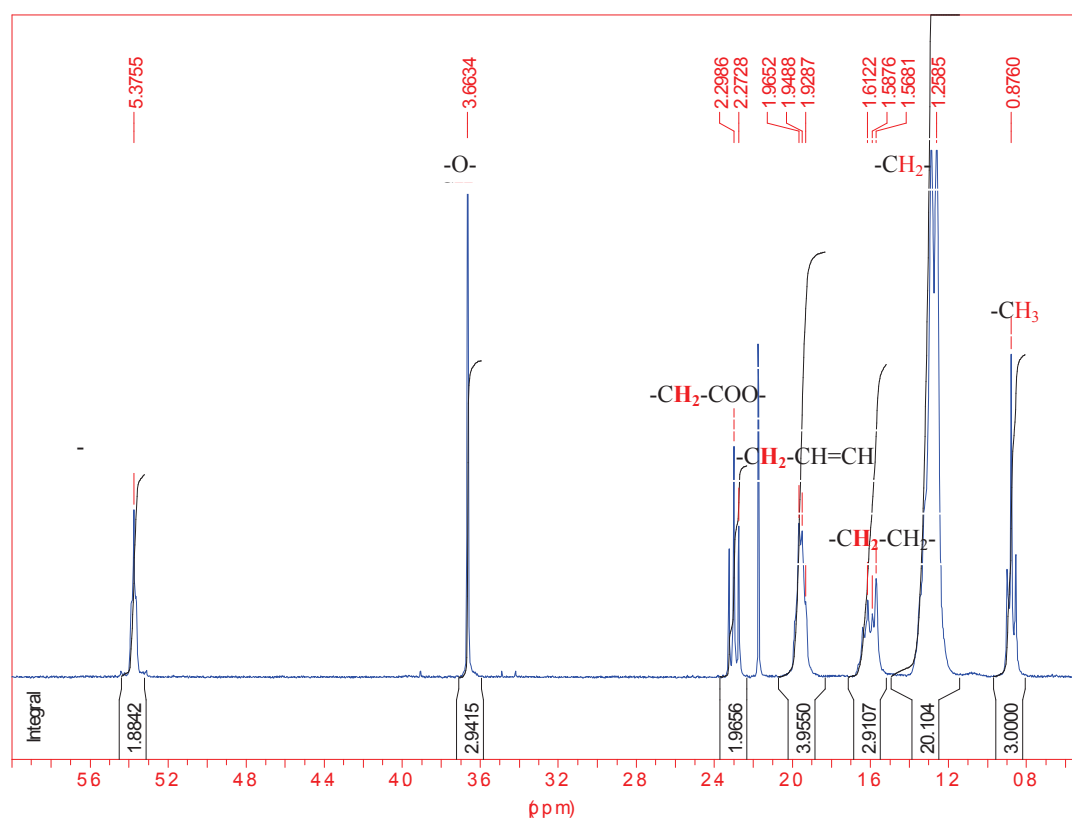
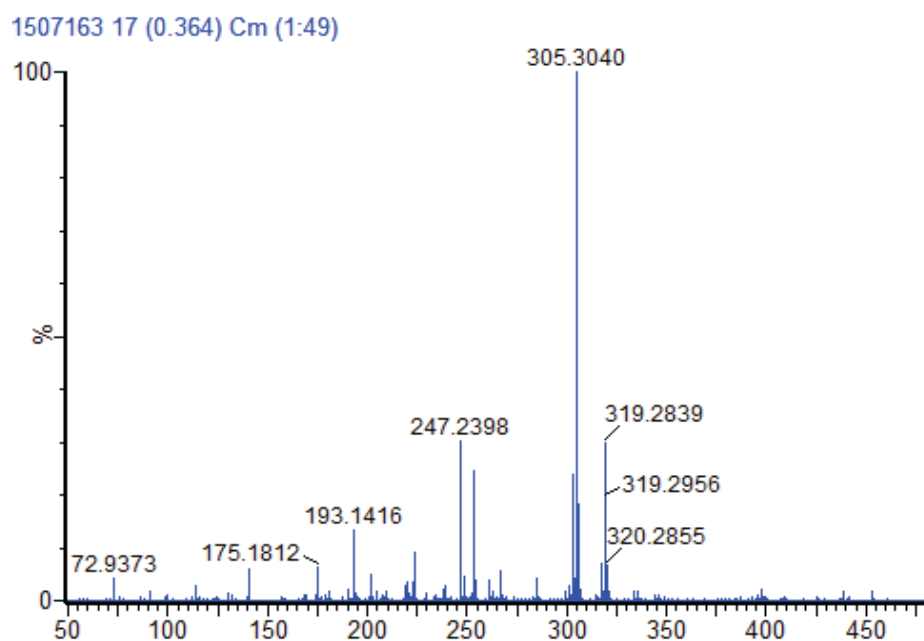
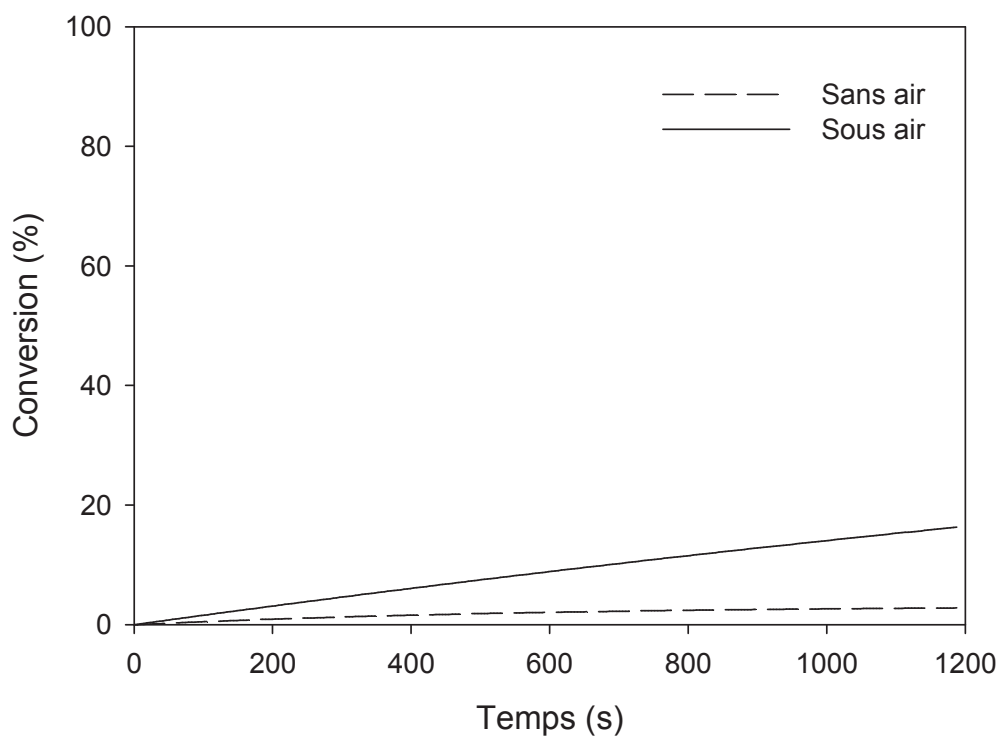


Figure 3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'élaidate de méthyle

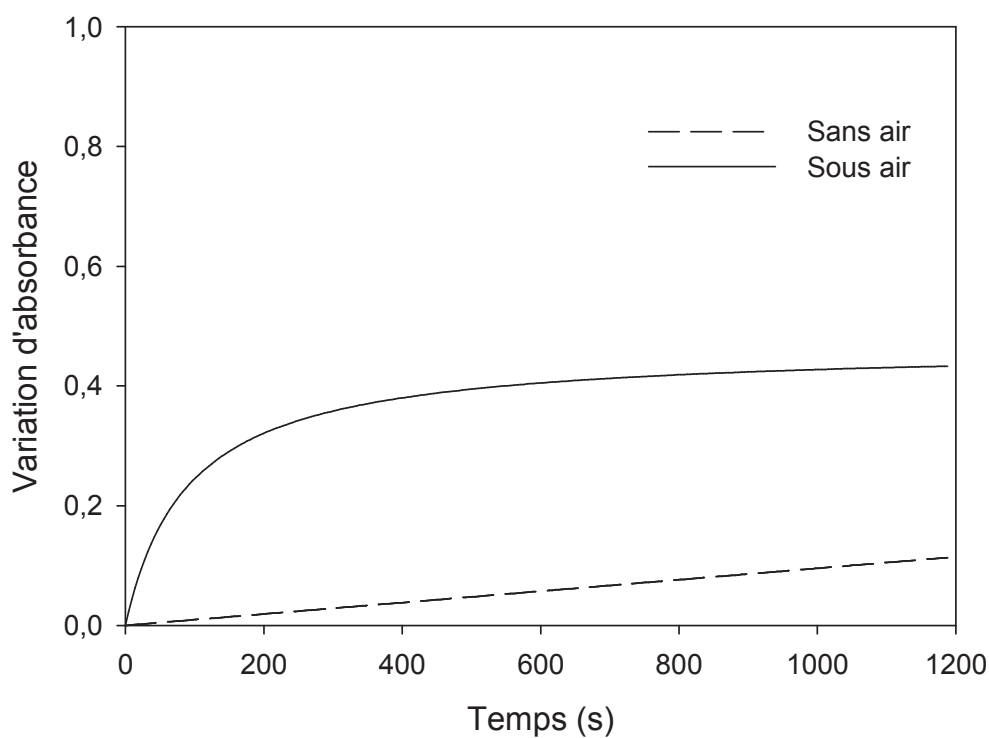
### III.5. Spectre ESI/MS du stéarate de méthyle



### III.6. Cinétique de conversion de la double liaison et de formation des liaisons -OH/-OOH de l'élaidate de méthyle (non préalablement oxydé) sous rayonnement polychromatique et sous air

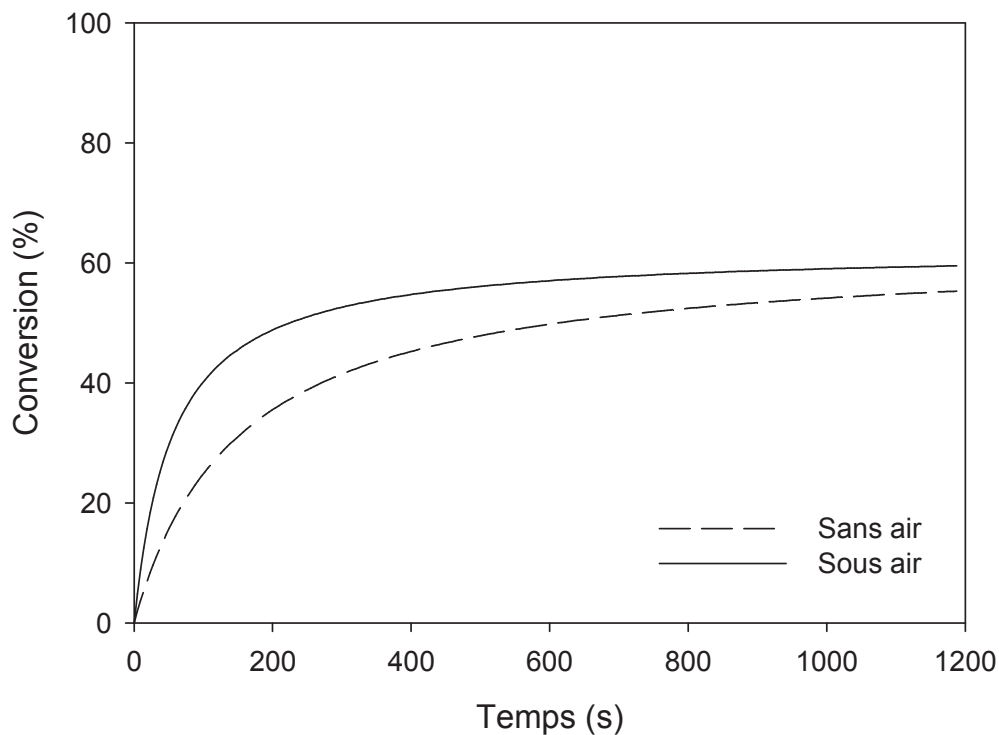


**Figure 1** : Cinétique de conversion des doubles liaisons éthyléniques

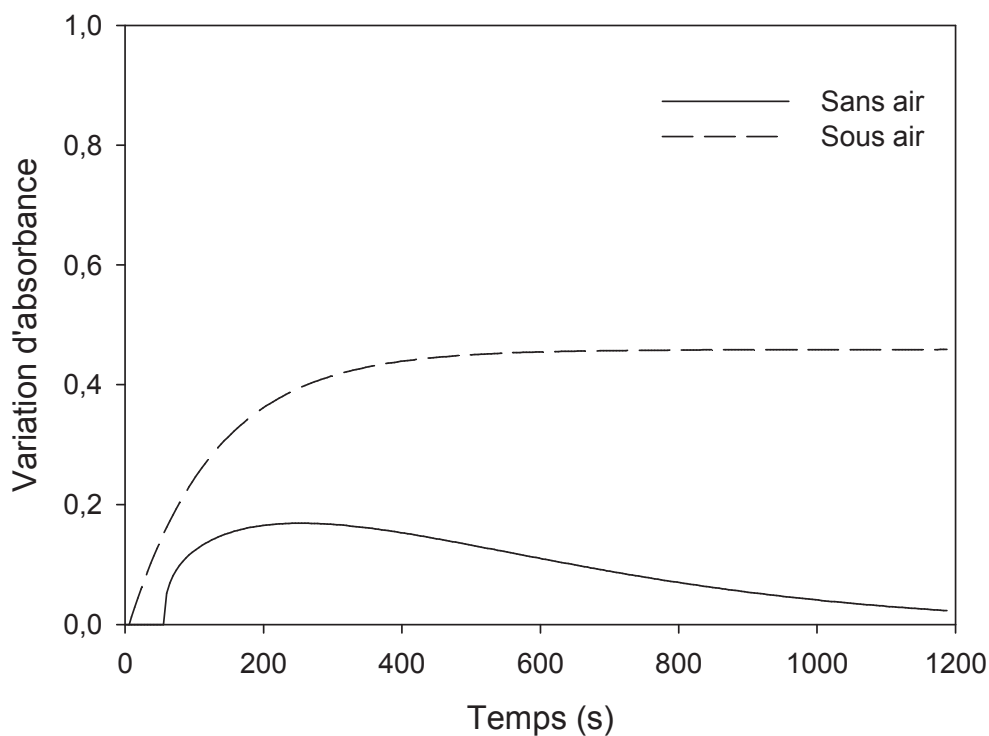


**Figure 2** : Cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH

### III.7. Cinétique de conversion de la double liaison et de formation des liaisons -OH/-OOH dans le mélange élaïdate de méthyle + 0,5 équivalent de dodécane-thiol sous rayonnement polychromatique



**Figure 1 :** *Cinétique de conversion des doubles liaisons éthyléniques*



**Figure 2 :** *Cinétique de formation des liaisons -OH/-OOH*

#### IV.1. Calcul de la composition de l'huile de coton

Une valeur d'intégration égale à 1 a été attribuée au massif correspondant aux 4 protons du groupement  $\text{CH}_2$  du glycérol et sortant à 4,2 ppm, d'où :

$$\text{Intégration pour chaque proton } H = \frac{1}{4} = 0,25$$

Lors de l'attribution des déplacements chimiques  $\delta$  aux différents protons du spectre de l'huile de lin, nous avons obtenu les résultats suivants :

$\delta$ (ppm)	Groupement	Type de proton	Intégration
0,88	$\text{CH}_3-$	F	2,3154
1,30	$\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$	D	13,551
1,60	$-\text{CH}_2-$ en $\beta$ de $-\text{COO}-$	H	2,2358
2,05	$-\text{CH}_2-$ en $\alpha$ de $-\text{CH}=\text{CH}-$	C	2,0689
2,30	$-\text{CH}_2-$ en $\alpha$ de $-\text{COO}-$	E	1,4820
2,80	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$	B	0,7309
4,20	$-\text{CH}_2-\text{OOC}-$	G	1
5,35	$-\text{CH}=\text{CH}-$ et $\text{CH}-\text{OOC}-$	A+I	2,0182

Les nombres moyens de molécules de chaque type d'acide gras par molécule de triester sont donnés par les relations :

Nombre de groupements ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ ) par molécule de triester :

$$\frac{\text{Intégration d'un proton } H_B / 2}{\text{Intégration d'un proton H}} = \frac{0,7309 / 2}{0,25} = 1,4618$$

Nombre d'insaturations par molécule de triester :

$$N_{\infty} = \frac{\text{Intégration des protons } (-\text{CH}=\text{CH}_2) / 2}{\text{Intégration d'un proton H}} = \frac{(2,0182 - 0,25) / 2}{0,25} = 3,5364 \sim 4$$

*Nombre d'insaturations provenant de AL par molécule de triester* =  $1,4618 \times 2 = 2,9236$

*Nombre de molécules d'acide oléique (AO) par molécule de triester* =  $3,5364 - 2,9236 = 0,6128$

*Nombre de molécules d'acides saturés (AS) par molécule de triester* =  $3 - 1,4618 - 0,6128 = 0,9254$

*Masse totale d'acides gras par molécule de triester* =  $0,6128 \times M_{AO} + 1,4618 \times M_{AL} + 0,9254 \times M_{AS} = 0,6128 \times 282 + 1,4618 \times 280 + 0,9254 \times 256 = 819,0 \text{ g/mol}$

*Pourcentage d'acide linoléique* =  $\frac{1,4618 \times M_{AL}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{50,0\%}$

*Pourcentage d'acide oléique* =  $\frac{0,6128 \times M_{AO}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{21,1\%}$

*Pourcentage d'acides saturés* =  $\frac{0,9254 \times M_{AS}}{\text{Masse totale d'acides gras}} \times 100 = \mathbf{28,9\%}$

## IV.2. Protocole de synthèse du photogénérateur de base<sup>1,2</sup>

Préparer une solution de TBD à 10% dans le méthanol (10 mmol dans 10 mL MeOH). L'acidifier par une solution aqueuse à 15% d'acide chlorhydrique. Ajouter alors goutte à goutte une solution alcoolique de NaBPH<sub>4</sub> (10,5 mmol dans 3 mL MeOH). Récupérer le précipité par filtration et le laver plusieurs fois au méthanol. Sécher le produit obtenu sous vide à température ambiante.

---

<sup>1</sup> X. Sun, J.P. Gao, Z.Y. Wang, *Bicyclic guanidinium tetraphenylborate : a photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups*. J. Am. Chem. Soc, **130** (2008), 8130-8131

<sup>2</sup> T. Rodima, I. Kaljurand, A. Pihl, V. Mäemets, I. Leito, I.A. Koppel, *Acid-base equilibria in nonpolar media. 2. Self-consistent basicity scale in THF solution ranging from 2-methoxypyridine to EtPI(pyrr) phosphazene*. J. Org. Chem, **67** (2002), 1873-1881

**IV.3. Analyses SEC des mélanges huile de coton époxydée + dodécane-thiol irradiés en présence de 2% PGB à 3 composés (avec TEMPO) avant et après 40 min d'irradiation**

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	22	29	1,04	PMMA (étalon)
16,3-16,7	2800-3000	4	--	1,03	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	6	1,07	
17,0-17,5	990-1200	--	60	1,06	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		65	--	1,08	
18,6	310	0	3	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	9,4	4	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 1 :** Huile de coton époxydée + 0,25 équivalent de dodécane-thiol

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	20	33	1,05	PMMA (étalon)
16,3-16,8	2800-3100	--	6	1,07	Adduits thiol/triglycéride époxydé et/ou oligomères de triglycérides époxydés
		4	--	1,02	
17,0-17,5	990-1200	--	52	1,04	Triglycérides époxydés (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride époxydé
		61	--	1,03	
18,6	320	--	5	1,01	Dimère de dodécane-thiol
19,5	120	17	4	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 2 :** Huile de coton époxydée + 0,5 équivalent de dodécane-thiol



Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	21	48	1,04	PMMA (étalon)
16,2-16,5	2800-3100	3	--	1,01	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	7	1,03	
16,8-17,5	990-1200	--	33	1,08	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		44	--	1,06	
18,6	309	1	11	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	108	26	2	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 3 :** Huile de coton époxydée +1 équivalent de dodécane-thiol

**IV.4. Analyses SEC des mélanges huile de coton époxydée + dodécane-thiol irradiés en présence de 1,5% PGB à 2 composés (sans TEMPO) avant et après 40 min d'irradiation**

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	20	21	1,04	PMMA (étalon)
16,2-16,4	2700-3400	5	--	1,03	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	16	1,30	
16,9-17,5	1100-1300	--	58	1,10	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		70	--	1,03	
18,6	310	0	4	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	7	1	1,02	Dodécane-thiol

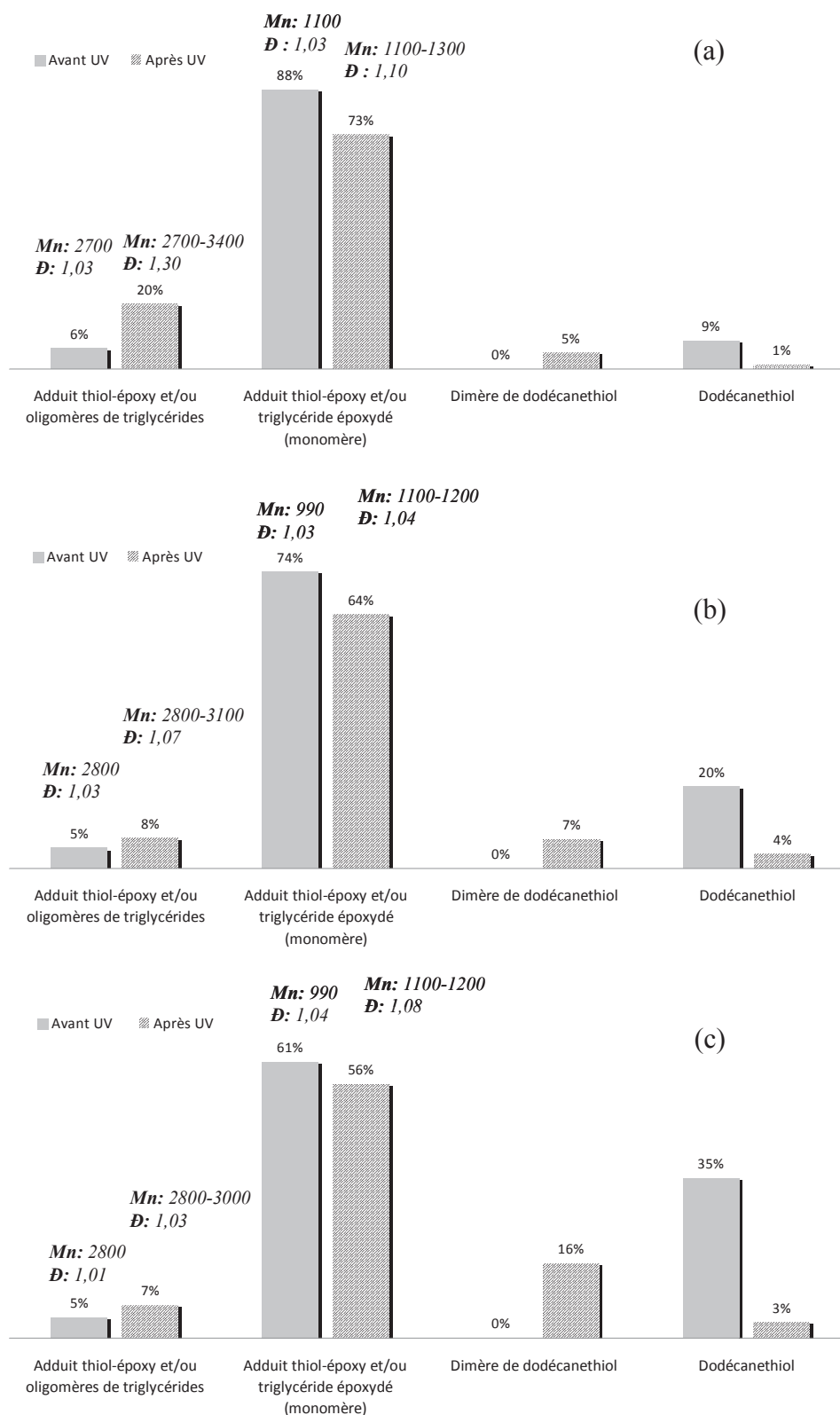
**Tableau 4 :** Huile de coton époxydée + 0,25 équivalent de dodécane-thiol

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		D	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	24	18	1,04	PMMA (étalon)
16,3-16,5	2800-3100	4	--	1,03	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	5	1,07	
17,0-17,5	990-1200	--	43	1,04	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		56	--	1,03	
18,6	310	0	5	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	15	2	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 5 :** Huile de coton époxydée + 0,5 équivalent de dodécane-thiol

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		D	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	17	22	1,04	PMMA (étalon)
16,4	2800-3000	4	--	1,01	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	6	1,03	
17,0-17,5	1100-1200	--	43	1,08	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		50	--	1,04	
18,6	310	0	13	1,03	Dimère de dodécane-thiol
19,5	90	29	3	1,02	Dodécane-thiol

**Tableau 6 :** Huile de coton époxydée + 1 équivalent de dodécane-thiol



**Figure 1** : Composition des fractions solubles des différents échantillons huile de coton époxydée + 1,5% PGB (sans TEMPO) en présence de (a) 0,25 équivalent, (b) 0,5 équivalent, et (c) 1 équivalent de dodécanethiol

**IV.5. Analyses SEC des fractions solubles des mélanges huile de coton époxydée + MMC irradiés en présence de 2% PGB avant et après irradiation**

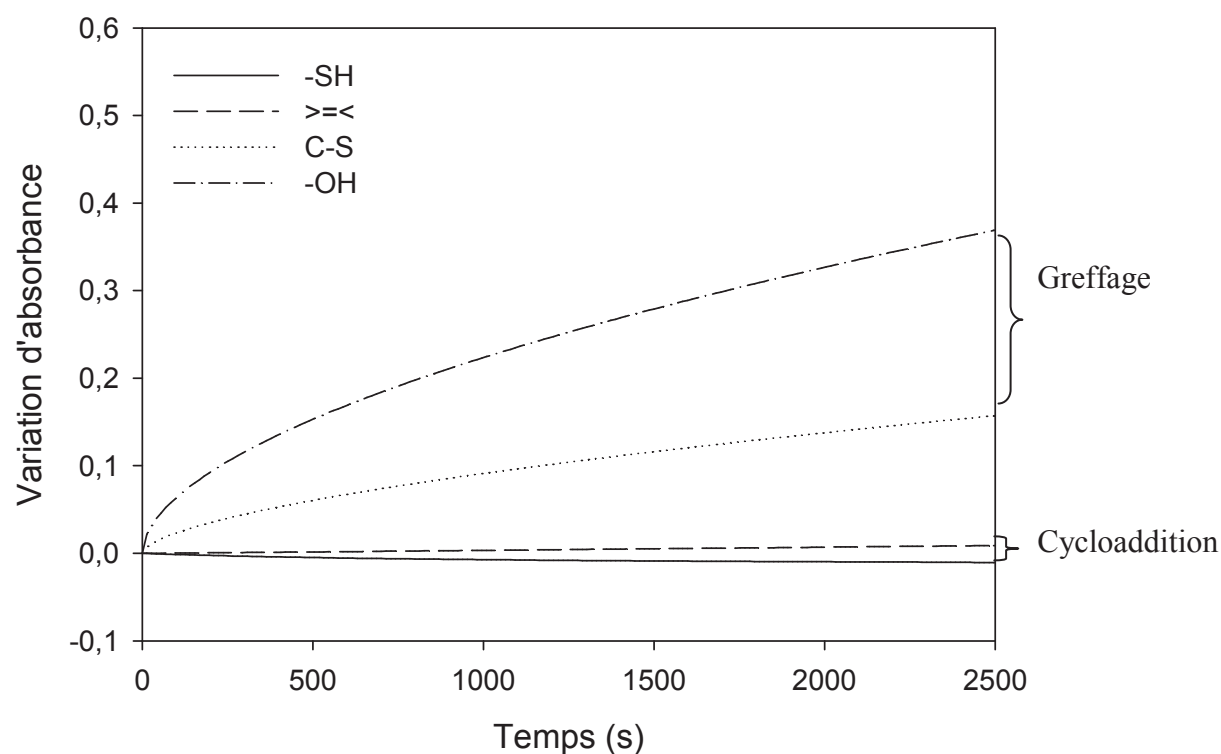
Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	24	45	1,04	PMMA (étalon)
16,4	2600-3200	3	--	1,01	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	4	1,07	
16,8-17,3	1100-1200	--	45	1,04	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		54	--	1,03	
18,6	310	2	4	1,03	Dimère de MMC
19,5	90	23	2	1,02	MMC

**Tableau 7 :** Huile de coton époxydée + 0,25 équivalent de MMC

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		Đ	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	20	21	1,04	PMMA (étalon)
16,4	2700-2800	4	--	1,03	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		--	4	1,07	
17,0-17,5	1100-1200	--	32	1,06	Triglycérides (monomère) et/ou adduits thiol/triglycéride
		32	--	1,08	
18,6	310	6	9	1,03	Dimère de MMC
19,5	90	38	20	1,02	MMC

**Tableau 8 :** Huile de coton époxydée + 0,5 équivalent de MMC

**IV.6. Cinétique de variation d'absorbance des bandes de diverses fonctions pour l'échantillon huile de coton époxydée + 0,25 équivalent MMC + 1,5% PGB (sans TEMPO) irradié à  $\lambda > 300$  nm**



**IV.7. Analyses SEC du mélange huile de coton époxydée + 0,25 équivalent SH de MMC + 2% en masse de PGB avant et après irradiation à  $\lambda > 300$  nm**

Temps de rétention (min)	Mn (g/mol)	Proportion (%)		$\bar{M}_w$	Espèce
		Avant UV	Après UV		
13,2	69500	11	44	1,04	PMMA (étalon)
16,4	2700-3200	--	9	1,08	Adduits thiol/triglycéride et/ou oligomères de triglycérides
		2	--	1,03	
17,1	990	62	45	1,01	Triglycérides époxydés (monomère)
18,6	190	--	1	1,03	Dimère de MMC
19,7	90	25	1	1,02	MMC



## Résumé :

Deux types de revêtements constitués à environ 80% en masse d'huile végétale ont été élaborés par chimie thiol-X amorcée sous UV. Le premier a été obtenu par photoréticulation des triglycérides d'huiles de lin native et standolisées en présence de 0,5 équivalent (SH/ène) de divers thiols, sous air, sans photoamorceur ni solvant. L'effet bénéfique de l'oxydation des acides gras sur la réaction d'addition thiol-ène et les propriétés finales des revêtements a été démontré. Ces matériaux présentent des propriétés équivalentes à celles des films obtenus par oxydation de l'huile de lin, faisant de ce procédé une alternative intéressante à la siccation des huiles. Le deuxième type de revêtement a été obtenu par photoréticulation des triglycérides d'une huile de coton époxydée en présence de 0,25 équivalent (SH/époxy) de 7-mercapto-4-méthyl coumarine et d'un photogénérateur de base permettant d'amorcer, sous air, la réaction d'addition thiol-époxy et l'homopolymérisation des fonctions époxy. Ces revêtements sont autoréparables sous UV.

Mots Clés : Huile de lin, huile de coton époxydée, addition thiol-ène, addition thiol-époxy, photoréticulation

## Abstract:

Two types of coatings constituted about 80 wt% of vegetable oil were prepared by photoinitiated thiol-X chemistry. The first one has been prepared by crosslinking of native and stand linseed oil triglycerides in the presence of 0.5 equivalent of various thiols (SH/ene) under air and UV radiation, without photoinitiator nor solvent. The oxidation of fatty acids has shown a beneficial effect on the thiol-ene addition as well as on the final properties of coatings. This process is thus an interesting alternative for the drying of oils. The second type of coating has been obtained by photocrosslinking triglycerides of epoxidized cottonseed oil in the presence of 0.25 equivalent (SH/epoxy) of 7-mercapto-4-methyl coumarine and a photobase generator under air. This latter initiated both thiol-epoxy addition and homopolymerization of epoxy functions. This coating could be auto-healable under UV exposure.

Keywords: Linseed oil, epoxidized cottonseed oil, thiol-ene addition, thiol-epoxy addition, photocrosslinking